



Polycopies-En:

Techniques d'analyse physico-chimique II *Cours et exercices corrigés*

Destiné aux étudiants : 2^{ème} Année Licence (L2) Chimie



فَوَالَّذِي جَعَلَ السَّمْنَ خِيَاءَ وَالْقَمَرَ نُورًا وَقَدَرَهُ مَنَازِلَ لِتَعْلَمُوا بِحَدِّ
السَّيِّئِينَ وَالْحَسَابَةِ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ يُفَصِّلُ الْآيَاتِ لِقَوْمٍ
يَعْلَمُونَ.
الآية 5 من سورة يونس

Présenté par : **Dr. Hiba KENNAZ**

—** Année universitaire 2025-2026**—

Préface

Ce polycopié de cours, conforme au programme officiel du module Techniques d'Analyse Physico-chimique II, est destiné aux étudiants de deuxième année Licence (L2) en Chimie. Il constitue un support pédagogique élaboré à partir de l'expérience acquise au cours des activités d'enseignement dans le domaine des méthodes d'analyse spectroscopiques appliquées à la chimie et aux sciences des matériaux.

Le programme de ce module regroupe les principales techniques spectrales utilisées pour l'identification, la caractérisation et l'analyse qualitative et quantitative des composés chimiques. Ces méthodes occupent une place essentielle dans les laboratoires d'analyse, de recherche scientifique ainsi que dans plusieurs secteurs industriels.

Les différents chapitres sont présentés de manière progressive et simplifiée afin de faciliter la compréhension des phénomènes d'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique. Des exemples explicatifs et des applications analytiques ont été intégrés pour aider l'étudiant à mieux assimiler les notions fondamentales étudiées dans ce module. Une série d'exercices corrigés est donnée à la fin de chaque chapitre afin de permettre à l'étudiant de consolider ses acquis et de mieux maîtriser les différentes méthodes d'analyse étudiées.

Le document est organisé en cinq chapitres :

Chapitre 1 : Introduction aux méthodes spectrales.

Chapitre 2 : Lois d'absorption et application de la loi de Beer-Lambert en spectrophotométrie UV-Visible.

Chapitre 3 : Spectrométrie d'absorption atomique.

Chapitre 4 : Spectrométrie infrarouge.

Chapitre 5 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Nous espérons que ce support pédagogique contribuera à renforcer les connaissances des étudiants dans le domaine des techniques d'analyse physico-chimique et à développer leurs compétences scientifiques et analytiques.

L'enseignante : **Hiba Kennaz**

Sommaire

Chapitre 1 : Introduction aux méthodes spectrales.

I. Généralités	1
I.1 La nature de la lumière	1
I.2 Sources de la lumière	2
<i>I.2.1 Sources à haute température (Incandescence)</i>	<i>2</i>
<i>I.2.2 Sources à basse température (Luminescence)</i>	<i>3</i>
I.3 L'onde électromagnétique	3
I.4 La spectroscopie	4
<i>I.4.1 Spectroscopie radiative</i>	<i>5</i>
<i>I.4.2 Spectrométrie de masse</i>	<i>5</i>
I.5 Niveaux et transitions énergétiques	6
II. Interaction rayonnement-matière	7
II.1 Formes d'interaction rayonnements-matière	7
<i>II.1.1 Interactions avec l'atome</i>	<i>8</i>
<i>II.1.2 Interactions avec le noyau atomique</i>	<i>8</i>
<i>II.1.3 Interactions avec les nucléons</i>	<i>9</i>
II.2 Processus d'interaction rayonnements-matière	9
<i>II.2.1 Absorption</i>	<i>9</i>
<i>II.2.2 Emission</i>	<i>10</i>
<i>II.2.3 Diffusion</i>	<i>10</i>
III. Notions de spectre	11
III.1 Types de spectres	11
<i>III.1.1 Spectre continu</i>	<i>12</i>
<i>III.1.2 Spectre discontinu</i>	<i>13</i>
<i>III.1.3 Spectre de bandes</i>	<i>14</i>
III.2 Spectre électromagnétique	14
III.3 Loi du déplacement de Wien	16

<i>III.3.1 Notion du corps noir</i>	16
<i>III.3.2 Signification de la loi de Wien</i>	17
IV. Aspects théoriques complémentaires	18
Exercices corrigés	22

Chapitre 2 : Lois d'absorption et application de la loi de Beer-Lambert en spectrophotométrie UV-Visible.

I. Introduction	29
II. Principe de la spectroscopie UV-Visible	30
II.1 Energie moléculaire	30
II.2 Loi d'absorption de la lumière	30
II.2.1 Transmittance et absorbance	31
II.2.2 Loi de Beer et Lambert	32
II.2.3 Validité de la loi de Beer-Lambert	32
III. Domaines d'absorption	33
III.1 Domaine ultraviolet	33
III.2 Domaine visible	33
IV. Origine d'absorption	34
IV.1 Transitions électroniques	34
IV.2 Types de transitions électroniques	35
V. Chromophores, auxochromes et effets électroniques	37
V.1 Groupement chromophore	37
V.2 Groupement auxochrome	38
V.3 Effets électroniques	39

<i>V.3.1 Effet bathochrome (redshift)</i>	39
<i>V.3.2 Effet hypsochrome (blueshift)</i>	39
<i>V.3.3 Effet hyperchrome</i>	40
<i>V.3.4 Effet hypochrome</i>	40
VI. Techniques expérimentales et spectrales	41
VI.1 Appareillage du spectrophotomètre UV-Visible	41
VI.2 Types de spectrophotomètre	43
<i>VI.2.1 Spectrophotomètre de type mono-faisceau</i>	43
<i>VI.2.2 Spectrophotomètre à double faisceau</i>	43
VI.3 Echantillonnage	44
VI.4 Présentation des spectres UV-Visible	44
VI.5 Perception des couleurs	45
VII. Applications de la spectroscopie UV-Visible	47
VII.1 Analyse qualitative (structure)	47
VII.2 Analyse quantitative (dosage)	47
<i>VII.2.1 Définition et principe</i>	47
<i>VII.2.2 Types de dosage</i>	48
Exercices corrigés	49

Chapitre 3 : Spectrométrie d'absorption atomique

I. Introduction	53
II. Principe et théorie	53
II.1 Définition	53
II.2 L'atomisation	54
II.3 Interaction lumière – atomes	55
II.4 Loi de Beer et Lambert	56

II.5 Répartition des atomes : loi de Boltzmann	57
III. Instrumentation	58
III.1 Source de rayonnement (lampe à cathode creuse)	58
III.2 Système de nébulisation (nébuliseur + chambre de spray)	59
III.3 Système d'atomisation (flamme ou four graphite)	59
III.4 Système optique (monochromateur)	60
III.5 Détecteur et système de lecture	60
IV. Caractéristiques d'une flamme	60
IV.1 Définition de la flamme dans la SSA	60
IV.2 Rôle de la flamme en SSA	60
<i>IV.2.1 Désolvatation</i>	<i>60</i>
<i>IV.2.2 Vaporisation</i>	<i>61</i>
<i>IV.2.3 Atomisation</i>	<i>61</i>
IV.3 Température de la flamme	61
IV.4 Structure de la flamme	61
<i>IV.4.1 Cône interne (zone primaire)</i>	<i>61</i>
<i>IV.4.2 Zone intermédiaire (zone analytique)</i>	<i>62</i>
<i>IV.4.3 Zone externe (zone secondaire)</i>	<i>62</i>
IV.5 Stabilité de la flamme et influence sur les résultats	62
V. Four d'atomisation (four graphite)	63
V.1 Principe général du four graphite	63
V.2 Étapes du cycle d'atomisation	64
V.3 Fonctionnement du tube en graphite	65
V.4 Rôle dans la spectrométrie d'absorption atomique	65
V.5 Relations quantitatives en four graphite	65

V.6 Avantages et limites d'un four graphite	66
VI. Interférences en SAA	66
VI.1 Types d'interférences	67
VI.1.1 Interférences spectrales	67
VI.1.2 Interférences chimiques	67
VI.1.3 Interférences physiques	67
VI.1.4 Interférences d'ionisation	67
VI.2 Solutions pour réduire les interférences	67
VII. Applications de la SAA	68
VII.1 Environnement : analyse des métaux lourds	68
VII.2 Industrie : contrôle qualité	68
VII.1 Agroalimentaire : dosage des minéraux	69
VII.2 Médecine : analyse du sang	69
Exercices corrigés	70

Chapitre 4 : Spectrométrie infrarouge

I. Introduction	73
II. Présentation du spectre du moyen infrarouge	73
II.1 Spectres d'absorption IR	73
II.2 Régions principales du spectre IR	74
III. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge	75
III.1 Principe de la spectroscopie IR	75
III.2 Énergie de vibration (niveaux vibrationnels)	76
IV. Bandes de vibration–rotation du moyen infrarouge	76

IV.1 Types de vibrations	76
IV.1.1 Vibration d'élongation (Stretching)	76
IV.1.2 Vibration de déformation (bending)	77
IV.2 Intensité des vibrations	77
V. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles	78
V.1 Modèle de l'oscillateur harmonique	78
V.2 Facteurs influençant les fréquences de vibration	80
VI. Bandes caractéristiques des composés organiques	81
VI.1 Caractéristique des bandes d'absorption	81
VI.2 Fréquences caractéristiques des groupements organiques	81
VII. Instrumentation	87
VII.1 Appareillage	87
VII.2 Echantillonnage	89
VIII. Comparaison des spectres IR	90
Exercices corrigés	91

Chapitre 5 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

(RMN)

I. Généralités	95
II. Interaction spin / champ magnétique pour un noyau	95
II.1 Principe de RMN	95
II.2 Spin nucléaire	96
III. Théorie de Bloch pour un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$	97

III.1 Moment magnétique nucléaire	97
III.2 Niveaux d'énergie du noyau	98
III.3 Précession du moment magnétique	99
III.4 Relaxation des noyaux	99
III.5 Aimantation macroscopique	99
IV. Principe de l'obtention du spectre RMN	100
IV.1 Appareillage	100
IV.2 Echantillonnage	101
IV.3 Spectre RMN ¹ H	101
IV.3.1 Constituants d'un spectre RMN ¹ H	101
IV.3.2 Courbe d'intégration	102
V. Déplacement chimique	103
V.1 Définition de déplacement chimique	103
V.2 Facteurs influençant le déplacement chimique	104
V.2.1 Effets électroniques	104
V.2.2 Liaison hydrogène	104
V.2.1 Anisotropie (présence des doubles liaisons)	105
VI. Noyaux blindés et déblindés	105
VII. Couplage spin-spin et structure hyperfine	107
VII.1 Groupes de proton et protons équivalents	107
VII.2 Multiplicité des signaux (règle de (n+1) uplets)	107
VIII. Méthode d'analyse d'un spectre RMN ¹ H	109
Exercices corrigés	110

Références bibliographiques

**Chapitre 1 : Introduction
aux méthodes spectrales**

I. Généralités

Pour appréhender (comprendre) un matériau, il faut le caractériser, c'est-à-dire analyser ses propriétés.

Il existe plusieurs techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques et chimiques de base comme les interactions rayonnement-matière et les spectres électromagnétiques.

I.1 La nature de la lumière

La lumière est un phénomène complexe. Elle est décrite à la fois par deux aspects :

✓ **Aspect ondulatoire** : résultant de la propagation d'une onde électromagnétique de longueur d'onde λ .

Pour que la lumière soit visible (par l'homme) il faut que la longueur d'onde (λ) dans le vide soit comprise entre 400 et 800 nm. Cette condition impose un domaine de fréquence (ν) et aussi que l'énergie de chaque photon appartienne à un intervalle bien déterminé.

✓ **Aspect corpusculaire** : correspond à un flux de particules appelé photons. Chaque photon est un porteur d'un quantum d'énergie qui est considérée comme étant la plus petite énergie transportée par une radiation qui est donné par la relation de Planck :

$$E = h \nu, \text{ avec :}$$

E : l'énergie de la radiation lumineuse (photon) en (J).

h : la constante de Planck $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.

ν : la fréquence de la radiation considérée (fréquence du photon), en (Hz ou s^{-1}).

✚ **Remarque** : dans le cas d'un seul électron dans l'atome (atome d'Hydrogène), on a une autre expression d'énergie selon **le modèle de Bohr**.

Le modèle de Bohr de l'hydrogène repose sur l'hypothèse non-classique que les électrons tournent autour du noyau selon des couches ou orbites spécifiques. Donc l'énergie d'un électron sur l'orbite **n**

est : $E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$

Il en résulte que le plus bas niveau d'énergie possible ou état fondamental d'énergie de l'atome d'hydrogène est $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.

On remarque que cette énergie sera toujours négative et que l'état fondamental, $n=1$, correspond à la valeur la plus basse. Ceci est dû au fait que l'énergie d'un électron en orbite est définie par rapport à celle d'un électron complètement séparé du noyau, $n = \text{infini}$, qui a par définition une énergie de 0 eV. Comme un électron en orbite autour d'un noyau est plus stable qu'un électron infiniment éloigné de son noyau (ce qui implique une énergie moindre), l'énergie d'un électron en orbite est toujours négative, ce qui signifie que l'énergie de l'électron dans l'atome est inférieure à celle d'un électron

libre. Quand l'électron s'approche du noyau, n diminue et son énergie (E_n) devient de plus en plus négative.

Pour expliquer le spectre de l'hydrogène, Bohr associa chaque raie à l'absorption ou à l'émission d'un photon par un électron lorsqu'il change de niveau d'énergie. L'énergie du photon absorbé ou émis est donnée par :

$$\Delta E = h \nu = 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_{\text{bas}}^2} - \frac{1}{n_{\text{haut}}^2} \right)$$

- Le modèle de Bohr ne fonctionne pas pour les systèmes ayant plus d'un électron.

I.2 Sources de la lumière

La lumière est une forme de rayonnement électromagnétique émise par différentes sources naturelles ou artificielles. Selon le mécanisme de production du rayonnement, les sources lumineuses peuvent être classées en deux grandes catégories : les sources à haute température, basées sur le phénomène d'incandescence, et les sources à basse température, fondées sur la luminescence.

Les sources à incandescence produisent de la lumière grâce à l'échauffement d'un corps porté à une température élevée, tandis que les sources luminescentes émettent de la lumière sous l'effet d'une excitation électrique, chimique ou physique sans élévation importante de température. L'étude de ces différentes sources est essentielle en spectroscopie et dans les techniques d'analyse physico-chimique, car elles constituent l'origine du rayonnement utilisé pour interagir avec la matière.

I.2.1 Sources à haute température (Incandescence)

Tout corps chaud émet des rayonnements. Au début, ces derniers appartiennent aux infrarouges (non visibles) puis, lorsque le corps arrive à une température déterminée, il se met à émettre dans le visible. Au fur et à mesure que sa température continue d'augmenter, son spectre s'enrichit de nouvelles couleurs et la lumière émise d'abord rouge, puis orange puis jaune, ensuite vert, puis bleu et enfin violet jusqu'il émet de la lumière blanche. Ex : soleil, lampes à incandescence, lave, flamme, braise, ...

- Une **lampe à incandescence halogène** produit de la lumière de la même façon qu'une lampe à incandescence classique, en portant à incandescence un filament de tungstène, mais dans une petite ampoule en verre de quartz remplie de gaz halogénés (iode et brome) à basse pression. Cette ampoule fonctionne à de hautes températures où la convection des gaz halogènes permet la régénération en continu du filament, au moins partiellement, ce qui augmente la durée de vie de l'ampoule.

- $1\text{K} = 1^\circ\text{C} + 273.15 \Rightarrow 1^\circ\text{C} = 1\text{K} - 273.15 \Rightarrow 0^\circ\text{C} = 273.15\text{K} \Rightarrow 0 \text{ absolu} = -273.15^\circ\text{C}$

La figure suivante illustre exemples des lampes à incandescence par un filament de tungstène, lampe à incandescence halogène et lampe à flamme, respectivement.



Figure 1.1 : Exemples des lampes à incandescence.

1.2.2 Sources à basse température (Luminescence)

Certains gaz, sous l'effet d'une décharge électrique, émettent de la lumière. Ce processus est utilisé dans les lampes à vapeur (sodium, hélium, mercure, etc...), les tubes fluorescents et les lampes fluocompactes. Les DEL (diodes électroluminescentes) émettent de la lumière quand elles sont traversées par un courant. Ex : laser, luciole, éclairs, ...

La figure suivante montre des exemples sur les lampes à vapeur de sodium :



Figure 1.2 : Exemples des lampes à vapeur de sodium.

La figure suivante représente des exemples sur les tubes fluorescents et les lampes fluocompactes :

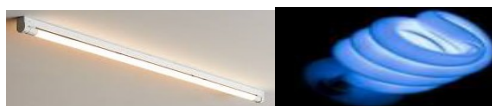


Figure 1.3 : Exemples des tubes fluorescents et des lampes fluocompactes.

1.3 L'onde électromagnétique

Selon la théorie électromagnétique de la lumière développée par **James Clerck Maxwell**, une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction de propagation orthogonale. Donc la lumière a une nature ondulatoire, on parle d'onde lumineuse ou onde électromagnétique. Elle se propage dans toutes les directions plutôt que dans un seul plan, comme c'est le cas à la surface d'un lac. La figure suivante illustre les caractéristiques d'une onde électromagnétique.

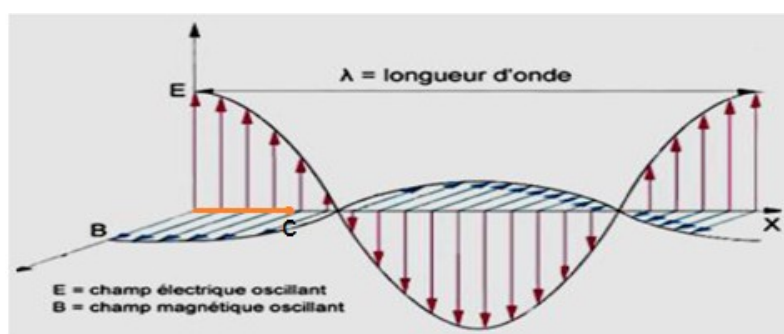


Figure 1.4 : Caractéristiques d'une onde électromagnétique.

➤ L'onde électromagnétique caractérisée par les quatre paramètres suivants :

❖ **Longueur d'onde, λ (lambda) :**

Représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs, elle s'exprime en (m). On définit le nombre d'onde $\bar{\nu}$ par : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ en (m^{-1}).

❖ **Fréquence ν (nu) :**

Correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère, elle s'exprime en hertz (Hz), ou (s^{-1}).

❖ **Période de l'onde (T) :**

C'est le temps correspondant au parcours d'une longueur d'onde λ , elle s'exprime en (s).

❖ **Vitesse de propagation :**

La propagation d'une onde électromagnétique s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse de propagation de la lumière égale à $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

La fréquence ν ou la période T et la longueur d'onde λ d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement c par l'expression suivante : $\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$

Selon De Broglie, même les gros objets (macroscopiques) ont des propriétés ondulatoires, mais il est impossible d'observer les ondes qui leur sont associées à cause de leurs longueurs d'onde λ qui sont très petites. Donc la longueur d'onde existe mais est négligeable pour les objets macroscopiques.

➤ Il existe deux types d'onde électromagnétique :

❖ **Onde monochromatique** : elle est constituée d'une seule radiation, de la même fréquence, c'est-à-dire ne comprenant que des rayons d'une seule couleur.

❖ **Onde polychromatique** : elle est composée de l'ensemble des radiations visibles nous apparaît d'un blanc pur. C'est le cas de la lumière émise par le soleil qui nous éclaire quotidiennement (lumière blanche).

- L'obtention d'une radiation monochromatique à partir d'une autre polychromatique est faisable en utilisant des filtres sélectifs (monochromateurs).

I.4 La spectroscopie

La spectroscopie est une science qui étudie les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Elle consiste à analyser les rayonnements émis, absorbés ou diffusés par les atomes, les ions ou les molécules afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les espèces chimiques étudiées.

Cette technique occupe une place très importante dans les domaines de la chimie, de la physique, de la biologie, de l'environnement, de la médecine et des sciences des matériaux. Elle permet

notamment d'identifier les substances, de déterminer leur structure moléculaire, d'étudier leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que de mesurer leur concentration dans un échantillon.

Lorsqu'une matière interagit avec un rayonnement électromagnétique, elle peut absorber une partie de l'énergie incidente, émettre un rayonnement ou encore diffuser celui-ci. Ces phénomènes sont liés aux transitions entre différents niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels, rotationnels ou nucléaires des espèces chimiques. Chaque atome ou molécule possède des niveaux énergétiques spécifiques ; ainsi, le spectre obtenu constitue une véritable « empreinte » caractéristique de la substance analysée.

L'ensemble des radiations étudiées en spectroscopie couvre une large gamme du spectre électromagnétique allant des rayons γ aux ondes radio, selon le type de transition énergétique observée.

On distingue principalement deux grandes catégories de techniques spectroscopiques :

1.4.1 Spectroscopie radiative

Elle repose sur les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Selon le phénomène étudié, on distingue plusieurs types de spectroscopies :

Spectroscopie d'absorption : étude du rayonnement absorbé par la matière.

Exemples : spectrophotométrie UV-Visible, spectroscopie infrarouge (IR).

Spectroscopie d'émission : étude du rayonnement émis par une substance excitée.

Exemples : émission atomique, fluorescence.

Spectroscopie de diffusion : étude du rayonnement diffusé par la matière.

Exemples : diffusion Raman, diffusion Rayleigh.

Ces méthodes permettent d'obtenir des informations sur la structure électronique, les vibrations moléculaires, les liaisons chimiques et les propriétés des matériaux.

1.4.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique fondée sur les interactions ion-matière. Elle consiste à ioniser les molécules d'un échantillon puis à séparer les ions obtenus selon leur rapport masse/charge (m/z). Cette méthode permet :

- ✓ d'identifier les composés chimiques.
- ✓ de déterminer leur masse moléculaire.
- ✓ d'étudier leur structure.
- ✓ d'analyser des mélanges complexes avec une très grande sensibilité.

La spectrométrie de masse est largement utilisée en chimie analytique, en biochimie, en pharmacie, en toxicologie et dans le contrôle de qualité.

1.5 Niveaux et transitions énergétiques

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiés. Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}} \text{ où :}$$

- E_{el} : énergie électronique : elle est **quantifiée**. Par des transitions quantiques émission/absorption, des énergies de **1 eV** et **10 eV** sont mises en jeu : **domaine spectral UV-visible**, tel que :

$$E_e = h \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

- E_{vib} : énergie vibrationnelle : elle est quantifiée et associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sans mouvement d'ensemble. Elles donnent lieu à des **sous-niveaux vibratoires** au sein du diagramme énergétique de la molécule. Les énergies mises en jeu vont typiquement **0.01 à 0.5 eV** (domaine de l'infrarouge).

$$\text{L'énergie vibrationnelle } E_{\text{vib}} \text{ est donnée par : } E_v = h \cdot \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Avec : $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s : est la constante de Planck, ν_0 : la fréquence propre de vibration.

v : nombre quantique vibrationnel est un nombre entier positif ou nul : $v = 0, 1, 2, \dots$

- E_{rot} : énergie rotationnelle : elle est associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie. Elle est également quantifiée et est plus faibles que l'énergie vibratoire (**micro-ondes**), d'ordre de grandeur de : **10^{-5} à 10^{-2} eV**.

$$\text{L'expression de l'énergie rotationnelle est donnée par : } E_r = E_J = B \cdot J(J + 1)$$

Avec : J : est le nombre quantique de rotation ($J = 0, 1, 2, \dots$) et B : est la constante rotationnelle.

Les ordres de grandeurs sont très différents : $E_{\text{el}} \gg E_v \gg E_r$.

Toutes ces énergies sont quantifiées et la différence entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_{\text{el}} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont représentés par un diagramme (au-dessous) dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal.

Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états. Le nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la population.

- La fréquence, résultant du passage de la molécule du niveau d'énergie initial E_i au niveau d'énergie supérieur et plus grand E_f en absorbant le rayonnement, est donnée par :

$$\nu_{i-f} = \frac{E_f - E_i}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

Le schéma ci-dessous montre les niveaux d'énergies : électroniques, vibrationnelles et rotationnelles.

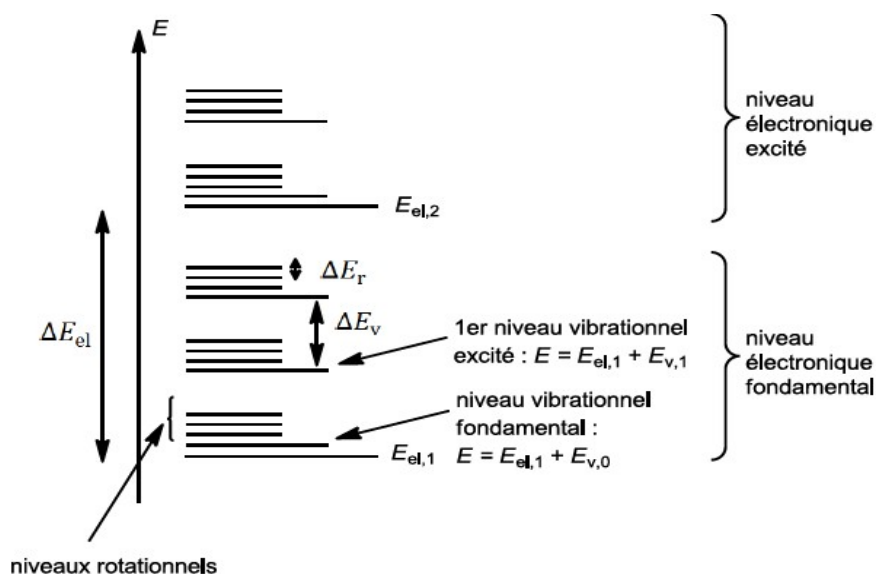


Figure 1.5 : Niveaux d'énergie : électroniques, vibrationnelles et rotationnelles.

II. Interaction rayonnement-matière

L'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière constitue le principe fondamental des méthodes spectroscopiques d'analyse physico-chimique. Lorsqu'un rayonnement rencontre une particule matérielle (atome, molécule, noyau ou nucléon), plusieurs phénomènes physiques peuvent se produire selon la nature du rayonnement et son énergie. Ces interactions permettent d'obtenir des informations importantes sur la structure, la composition et les propriétés des substances étudiées.

Selon l'énergie du rayonnement incident et la nature de la cible, l'interaction peut avoir lieu avec les électrons atomiques, le noyau atomique ou encore les nucléons. Les principaux processus d'interaction observés en spectroscopie sont l'absorption, l'émission et la diffusion du rayonnement. L'étude de ces phénomènes constitue la base de nombreuses techniques analytiques modernes telles que la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X.

II.1 Formes d'interaction rayonnements-matière

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique rencontre la matière, une interaction peut se produire entre le photon incident et une particule cible (électron, atome, noyau ou nucléon). La nature de cette interaction dépend principalement de l'énergie du rayonnement incident ou, de manière équivalente, de sa longueur d'onde (λ).

Plus la longueur d'onde du rayonnement est petite, plus son énergie est grande selon la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Ainsi, les rayonnements de faible énergie interagissent généralement avec les électrons atomiques, tandis que les rayonnements très énergétiques peuvent interagir avec le noyau atomique ou même avec les nucléons qui le composent.

On distingue principalement trois formes d'interaction rayonnement-matière :

II.1.1 Interactions avec l'atome

Pour un rayonnement dont la longueur d'onde est de l'ordre de la dimension de l'atome (quelques angströms 10^{-10} m) c-à-dire énergie plus petite. Dans la majorité des cas l'interaction se fait entre les photons et les électrons atomiques, comme par exemple; l'effet photoélectrique ou l'effet de Compton.

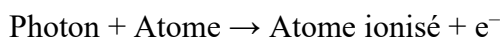
Cette interaction se produit lorsque la longueur d'onde du rayonnement est du même ordre de grandeur que la dimension de l'atome, c'est-à-dire quelques angströms : $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Dans ce cas, le photon interagit essentiellement avec les électrons atomiques situés autour du noyau. L'énergie du rayonnement est alors suffisante pour modifier l'état énergétique des électrons sans affecter le noyau.

Les principales interactions avec l'atome sont :

● Effet photoélectrique :

Le photon incident transfère toute son énergie à un électron atomique. Si cette énergie est suffisante, l'électron est arraché de l'atome.



Ce phénomène provoque l'ionisation de l'atome.

● Effet Compton :

Le photon entre en collision avec un électron faiblement lié. Une partie de son énergie est transmise à l'électron et le photon est diffusé avec une énergie plus faible.

Ce phénomène est une diffusion inélastique accompagnée d'un changement de direction et de longueur d'onde du photon.

● Excitation électronique :

L'électron absorbe une quantité précise d'énergie et passe vers un niveau énergétique supérieur. Après un certain temps, il revient à son état initial en émettant un photon.

Ces interactions constituent la base de nombreuses techniques spectroscopiques telles que : la spectroscopie UV-Visible, la fluorescence, et la spectroscopie d'émission atomique.

II.1.2 Interactions avec le noyau atomique

Lorsque la longueur d'onde du rayonnement devient comparable à la dimension du noyau atomique (quelques fermis avec $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$), l'interaction ne concerne plus les électrons mais directement le noyau.

Ces interactions nécessitent des rayonnements beaucoup plus énergétiques, tels que les rayons γ ou certaines particules nucléaires.

Les principales conséquences sont : excitation nucléaire, désintégration radioactive, réactions nucléaires, et émission de particules ou de rayonnements γ .

Exemple : ${}^{14}_7\text{N} + \alpha \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + \text{p}$

Les interactions nucléaires sont utilisées dans : la physique nucléaire, la médecine nucléaire, la radiothérapie, et les analyses par activation neutronique.

II.1.3 Interactions avec les nucléons

À des énergies encore plus élevées, les rayonnements ou particules incidentes peuvent interagir directement avec les constituants du noyau : les protons et les neutrons appelés nucléons.

Ces phénomènes sont observés principalement dans :

- ✓ les accélérateurs de particules,
- ✓ les collisions à haute énergie,
- ✓ la physique des particules élémentaires.

Dans ce type d'interaction, les nucléons peuvent être : fragmentés, transformés, ou produire de nouvelles particules subatomiques.

Les particules possédant une masse au repos ont, selon la relativité restreinte d'Einstein, une énergie donnée par la relation : $E = m \cdot c^2$ où :

E : énergie,

m : masse de la particule,

c : vitesse de la lumière.

Cette relation montre que la masse peut être convertie en énergie et inversement, principe fondamental des réactions nucléaires et des collisions de haute énergie.

II.2 Processus d'interaction rayonnements-matière

Dans la spectroscopie, l'interaction entre le rayonnement et la matière se manifeste principalement selon trois processus fondamentaux : l'absorption, l'émission, et la diffusion du rayonnement électromagnétique.

Ces différents processus constituent la base des principales techniques spectroscopiques utilisées en analyse physico-chimique.

II.2.1 Absorption

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un échantillon (solide, liquide ou gaz), certaines fréquences peuvent être éliminées de manière sélective (transfert d'énergie électromagnétique aux atomes, aux ions ou aux molécules présentes dans l'échantillon).

Selon la mécanique quantique, les atomes, molécules ou ions possèdent un nombre limité de niveaux discrets d'énergie. Pour que l'absorption se produise, l'énergie du photon incident doit être exactement égale à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et l'un des états excités de l'espèce absorbante ($\Delta E = E_{\text{haut}} - E_{\text{bas}} = h\nu$). Cette différence d'énergie étant spécifique de chaque espèce et l'étude des fréquences (énergies) absorbées permet de caractériser les espèces présentes dans un échantillon. Si le photon est absorbé, la cible reçoit une énergie pure, ce qui cause soit une excitation de l'atome (un électron atomique passe à un état d'énergie plus élevé), soit son ionisation (l'atome perd un ou plusieurs de ses électrons), soit encore une excitation du noyau atomique même. Dans tous les cas, plus tard, l'atome se désexcite et émet des photons nouveaux (cas d'interaction avec l'atome ou l'électron). Ou le noyau peut se désintégrer et émettre de nouvelles particules (cas d'interaction avec le noyau).

II.2.2 Emission

Un rayonnement électromagnétique est émis chaque fois qu'une matière (atome, ion ou molécule) excitée passe à un état énergétique inférieur (l'état fondamental) par le phénomène de désexcitation appelé relaxation, en libérant son excès d'énergie sous forme de photons.

On distingue **l'émission spontanée** qui représente la désexcitation d'un électron à un état de plus basse énergie, par émission d'un photon, sans intervention extérieure. Contrairement à **l'émission stimulée (induite)** qui est stimulée par un rayonnement électromagnétique (photon) extérieur, c'est le cas d'un laser (**L**ight **A**mplifier by **S**timulated **E**mission of **R**adiation).

La figure ci-dessous représente les processus des deux premières manières de l'interaction rayonnement-matière (absorption et émission).

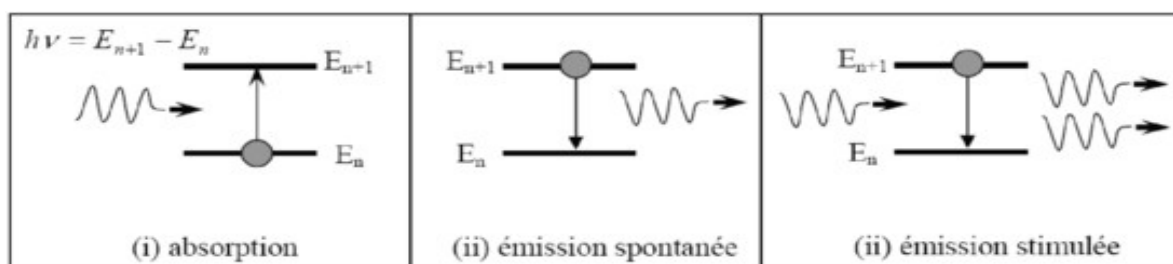


Figure 1.6 : Absorption et émission d'un rayonnement électromagnétique.

II.2.3 Diffusion

On parle de diffusion lorsque le photon incident n'est pas absorbé par la matière mais il entre en collision avec la particule cible et il est modifié par cette dernière et change sa direction. Cette diffusion peut impliquer un changement d'énergie ou non. S'il n'y a pas de changement d'énergie (conservation de l'énergie), on parle de **diffusion élastique** comme **diffusion Rayleigh** (diffusion désordonnée de lumière UV-Visible (ciel bleu)), et diffraction des rayons X (**DRX**) (diffusion

organisée dans le réseau cristallin → interférences (pics)). S'il n'y a pas de conservation de l'énergie, c-à-dire une partie de l'énergie incidente sert à exciter la cible, soit l'atome (les électrons), soit le noyau (les constituants du noyau) ; et le résultat pour la cible est similaire à celui de l'absorption d'un photon. Dans ce cas on parlera de **diffusion inélastique** vibrationnelle comme la **diffusion RAMAN**. La figure suivante illustre les deux processus de diffusion : élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman).

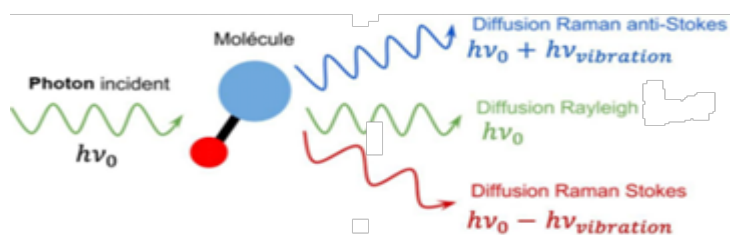


Figure 1.7 : Diffusion élastique et inélastique.

La figure ci-dessous représente le principe de DRX.

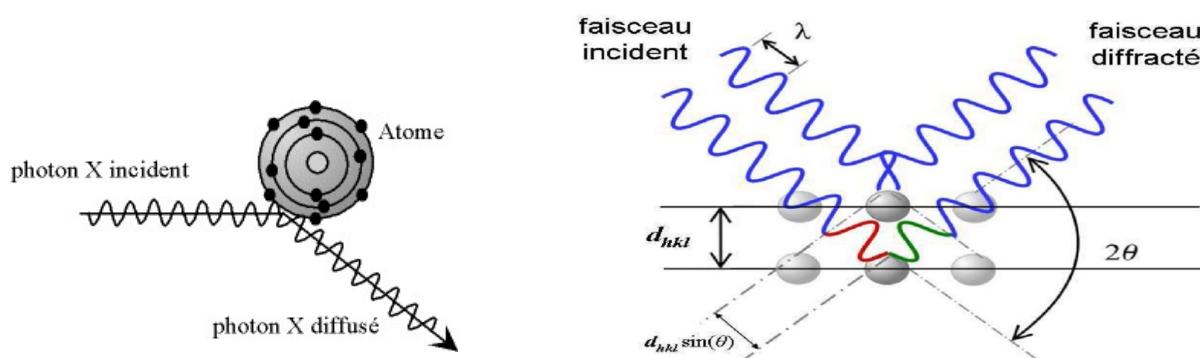


Figure 1.8 : Principe de Diffraction des Rayons X.

III. Notions de spectre

Un spectre est une représentation graphique de la façon dont le rayonnement et la matière sont en interaction. L'analyse d'un spectre donne des informations sur la structure et la composition du matériau, de telle façon chaque composé a un spectre unique de sorte d'une empreinte digitale.

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement : on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un spectre.

III.1 Types de spectres

Lorsqu'un rayonnement lumineux est dispersé par un prisme ou un réseau, il forme un spectre constitué de différentes radiations classées selon leurs longueurs d'onde ou leurs fréquences. Selon la nature de la source lumineuse et les transitions énergétiques impliquées, on distingue trois

principaux types de spectres : le spectre continu, le spectre discontinu (ou spectre de raies) et le spectre de bandes.

III.1.1 Spectre continu

Le spectre continu est obtenu lorsque la source lumineuse émet toutes les longueurs d'onde d'un domaine spectral sans interruption. Après dispersion par un prisme, les couleurs se succèdent progressivement du violet au rouge sans séparation visible entre elles.

Ce type de spectre est généralement produit par :

- ✓ les corps solides chauffés à haute température,
- ✓ les liquides incandescents,
- ✓ les gaz très denses et fortement comprimés.

Exemples : le Soleil, les lampes à filament de tungstène, la lave en fusion, et une flamme très chaude,

Dans ce cas, la lumière émise est **polychromatique** car elle contient un grand nombre de radiations de différentes longueurs d'onde.

La couleur observée dépend directement de la fréquence (ν) ou de la longueur d'onde (λ) du rayonnement lumineux.

La relation entre la fréquence et la longueur d'onde est donnée par : $c = \lambda \nu$ où :

c : vitesse de la lumière.

❖ Caractéristiques du spectre continu :

- absence de séparation entre les couleurs,
- présence de toutes les longueurs d'onde,
- intensité variable selon la température de la source,
- spectre lié principalement à l'incandescence.

Important

Le spectre continu est utilisé : dans l'étude des corps chauds, en astrophysique, et dans les sources lumineuses des appareils spectroscopiques.

La figure suivante représente le spectre continu d'une source lumineuse.

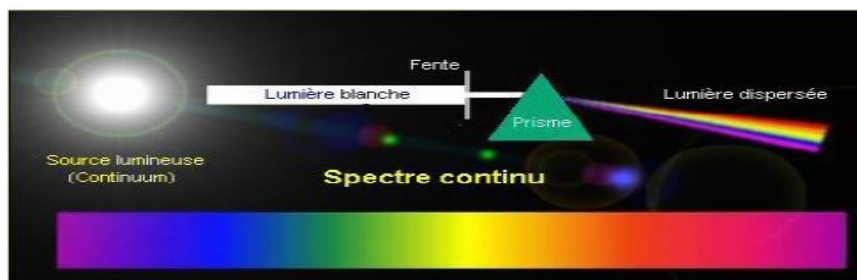


Figure 1.9 : Spectre continu d'une source lumineuse.

III.1.2 Spectre discontinu

Le spectre discontinu appelé aussi **spectre de raies** est constitué uniquement de certaines longueurs d'onde bien définies apparaissant sous forme de raies lumineuses séparées par des zones sombres.

Il est obtenu lorsque des atomes isolés, généralement sous forme de gaz à basse pression, sont excités par : une décharge électrique, un chauffage, ou une excitation énergétique.

Après dispersion, le rayonnement apparaît sous forme de raies fines et colorées.

Chaque raie correspond à une transition électronique précise entre deux niveaux d'énergie de l'atome. L'énergie du photon émis ou absorbé est donnée par : $\Delta E = h\nu$.

❖ **Origine du spectre de raies :**

Selon la mécanique quantique, les électrons d'un atome occupent des niveaux d'énergie quantifiés.

Lorsqu'un électron passe :

d'un niveau élevé vers un niveau inférieur → émission d'un photon,

d'un niveau bas vers un niveau supérieur → absorption d'un photon.

Chaque élément chimique possède un spectre de raies unique, appelé signature spectrale.

Exemples : lampe à vapeur de sodium, lampe à vapeur de mercure, hydrogène excité, et néons lumineux, ...

❖ **Types de spectres de raies :**

Spectre de raies d'émission : est obtenu en décomposant la lumière émise par une source. Il est caractérisé par la présence de raies colorées (radiations émises) sur un fond noir.

Spectre de raies d'absorption : est obtenu en décomposant la lumière ayant traversé un corps. Il est caractérisé par la présence de raies noires (radiations absorbées) sur un fond coloré.

La figure ci-dessous présente les spectres de raies : d'émission et d'absorption.



Figure 1.10 : Spectres de raies : d'émission et d'absorption.

Lorsqu'un spectre ne contient qu'une seule raie, la lumière est dite **monochromatique**. Elle possède une seule longueur d'onde et ne peut plus être décomposée par un prisme.

Important :

Les spectres de raies sont utilisés : pour identifier les éléments chimiques, en analyse spectrale, en astrophysique, et en spectrométrie atomique.

III.1.3 Spectre de bandes

Le spectre de bandes est constitué d'un ensemble de nombreuses raies très rapprochées les unes des autres, formant des bandes plus ou moins larges. Ces bandes proviennent principalement des molécules et des radicaux moléculaires.

Contrairement aux atomes isolés qui donnent des raies simples, les molécules possèdent plusieurs types de mouvements : électroniques, vibrationnels, et rotationnels.

Chaque transition moléculaire produit un grand nombre de raies très proches qui se regroupent en bandes.

❖ Caractéristiques du spectre de bandes :

- ✓ succession de bandes lumineuses ou sombres,
- ✓ structure plus complexe que le spectre atomique,
- ✓ lié aux transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules.

Exemples : spectres infrarouges des molécules, spectres UV-Visible moléculaires, et spectres des gaz moléculaires,

Important :

Les spectres de bandes permettent : d'identifier les molécules, d'étudier les liaisons chimiques, d'analyser la structure moléculaire, et d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives.

La figure suivante illustre un spectre de bandes.



Figure 1.11 : Spectre de bandes.

III.2 Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie. Ce spectre se situe dans la gamme de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes (grand d'énergie), qui sont les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km (très basse énergie), qui sont les ondes radio.

Bien qu'il y ait une continuité totale dans les valeurs possibles de longueur d'onde (ou de fréquence), on distingue (arbitrairement) sur cette base des domaines particuliers du spectre électromagnétique comme il est indiqué sur la figure ci-dessous.

L'œil humain n'est capable de capter le rayonnement que dans une fenêtre très étroite du spectre électromagnétique, celle correspondante au domaine du visible qui s'étend du violet (4×10^{-7} m) au rouge (8×10^{-7} m).

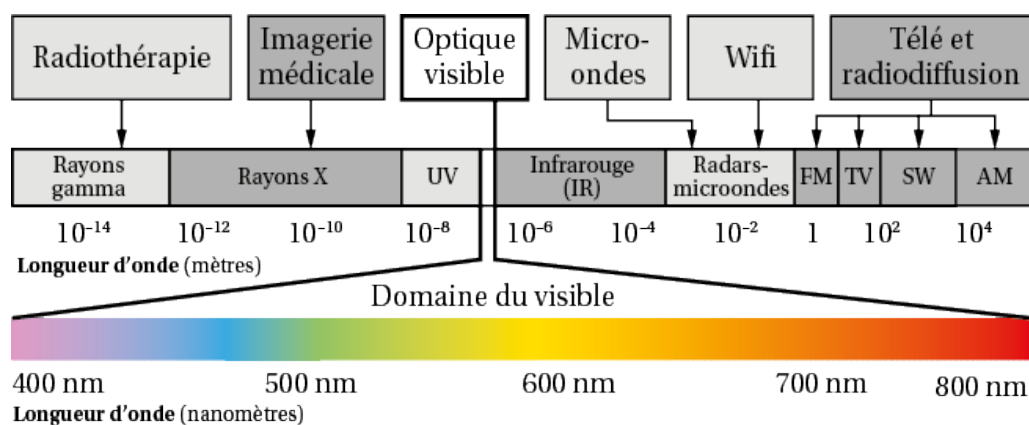


Figure 1.12 : Répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde.

❖ A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique (qui forme le spectre électromagnétique ci-dessus) correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement. En partant des ondes les plus énergétiques, on distingue plusieurs domaines successivement :

➤ **Domaine des rayons γ et des rayons X :**

Le rayonnement est extrêmement énergétique de sorte qu'il peut affecter les électrons du cœur (orbitales atomiques). Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie γ et dans la fluorescence X.

➤ **Domaine des rayons UV et du visible :**

Le rayonnement est énergétique et il est capable d'affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie d'émission atomique (SEA), la **spectrométrie d'absorption atomique (SAA)** et la **spectrométrie moléculaire (UV-visible)**.

➤ **Domaine des rayons infra rouge (IR) :**

Le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la **spectrométrie IR** et la spectrométrie Raman.

➤ **Domaine des rayons micro-ondes :**

Le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie micro-onde.

➤ **Domaine des rayons radio :**

Le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que l'orientation des noyaux. Ces interactions sont utilisées notamment dans la **spectrométrie RMN**.

III.3 Loi du déplacement de Wien

L'étude du rayonnement thermique émis par les corps chauds a conduit les physiciens à développer la notion de corps noir et à établir des lois permettant de relier les caractéristiques du rayonnement à la température de la matière. Parmi ces lois, la loi du déplacement de Wien occupe une place importante en spectroscopie et en physique thermique.

Cette loi décrit la relation entre la température d'un corps noir et la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité du rayonnement émis. Elle montre que lorsque la température d'un corps augmente, le maximum d'émission se déplace vers les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers les radiations les plus énergétiques.

L'étude de la loi de Wien permet ainsi de comprendre l'origine des différentes couleurs observées pour les corps chauffés, comme le métal incandescent, la lave volcanique ou encore les étoiles. Elle constitue également une application importante dans plusieurs domaines scientifiques tels que l'astrophysique, l'imagerie thermique et les techniques spectroscopiques.

III.3.1 Notion du corps noir

Le nom corps noir a été introduit par le physicien **Gustav Kirchhoff** en **1859**. Pour bien comprendre la loi de Wien, il faut saisir ce qu'est un corps noir.

En physique, un corps noir est un objet théorique idéal qui absorbe parfaitement tout le rayonnement électromagnétique (toute la lumière quelle que soit sa longueur d'onde) qu'il reçoit sans rien refléter.

Ainsi, on admet que le corps noir est le meilleur émetteur possible et qu'il n'émet que des rayonnements qui lui sont propres. On le considère comme une source primaire de lumière.

C'est aussi il rayonne avec une intensité qui ne dépend que de sa température : à température habituelle (-10°C — 50°C), le rayonnement du corps noir (rayonnement thermique) est essentiellement dans le domaine infrarouge et l'objet apparaît noir, c'est bien pour cela qu'il est nommé corps noir. Comme exemple on trouve l'émission infra-rouge pour le corps noir dans l'imagerie thermique, à vocation scientifique, médicale, ou militaire.

La figure ci-après représente un exemple d'imagerie thermique infrarouge du corps humain.

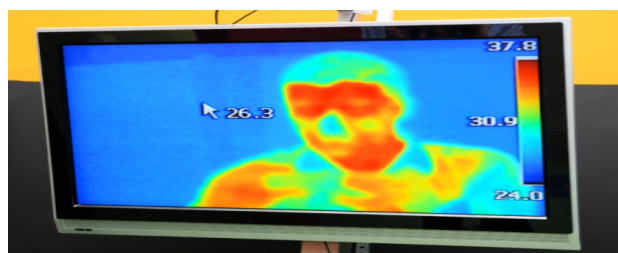


Figure 1.13 : Imagerie thermique infrarouge du corps humain.

En augmentant la température du corps noir, l'intensité moyenne (énergie ou fréquence) du rayonnement augmente. En parallèle, les valeurs des longueurs d'onde les plus émises tendent à diminuer, en se rapprochant progressivement du visible. On dit que le spectre émis du corps noir est continu et représente toute ou une partie du spectre de la lumière blanche selon la température. Ainsi, au fur et à mesure que sa température augmente, le spectre s'enrichit de nouvelles radiations en partant du rouge (basses températures) vers le violet (hautes températures). Par exemple, vers une température d'environ 1000°K, une lumière rouge est émise par le corps noir, ce rayonnement est observable avec la lave d'un volcan ou si on chauffe du métal comme le fer (voir figures).

Si le chauffage (la température) du fer est augmenté, la couleur rouge émise va s'accroître, puis va tendre vers l'orange, le jaune, le blanc. Dans le cas de températures importantes, une teinte bleue est observée.



Figure 1.14 : Exemples d'une lumière rouge émise par des corps noirs.

En pratique, aucun objet n'est un corps noir parfait, mais beaucoup peuvent être approximatés comme tels pour simplifier les calculs. Par exemple, les étoiles se comportent presque comme des corps noirs, elles émettent des lumières jaune/blanc (soleil) à températures élevées entre 5000-6000 K (voir figure ci-dessous), ce qui rend la loi de Wien particulièrement utile en astrophysique.



Figure 1.15 : Exemple d'un corps noir : les étoiles.

III.3.2 Signification de la loi de Wien

Dans le domaine de la physique, la loi de Wien découverte par **Wilhelm Wien** à la fin du XIX^e siècle. Il décrit la relation entre la température absolue (T en kelvin (K)) d'un corps noir et la longueur d'onde maximale (λ_{max} en mètre (m)) à laquelle il émet le plus intensité de rayonnement d'un **spectre continu**. En termes simples, elle indique que plus un objet est chaud, plus la longueur

d'onde de son rayonnement maximal est courte. Cette relation inverse température-longueur d'onde s'écrit mathématiquement sous la forme : $\lambda_{\max} = \frac{b}{T}$ où **b** est une constante appelée "constante de Wien", $b \approx 2.898 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{K}$. Avec **1 K = 1 °C + 273.15**

La loi de Wien est essentiellement une distillation de trois principes clés :

- ✓ L'intensité du rayonnement du corps noir augmente avec la température.
- ✓ Le pic de ce rayonnement se produit à une longueur d'onde maximale spécifique.
- ✓ La longueur d'onde maximale est inversement proportionnelle à la température du corps noir.

Par exemple, pour une température T donnée, un corps émet un rayonnement thermique de spectre continu, tel que décrit par le graphe ci-dessous :

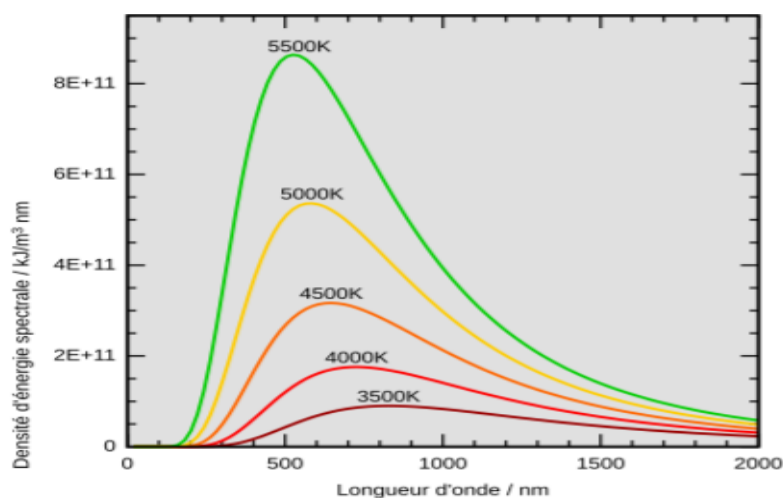


Figure 1.16 : Courbes de la densité d'énergie spectrale en fonction de longueur d'onde.

Pour chaque courbe, la densité d'énergie spectrale passera par un maximum pour une longueur d'onde notée $\lambda_{\max}$. Elle est reliée à la température du corps rayonnant.

L'électron absorbe un photon parce que celui-ci transporte de l'énergie. Or, l'électron ne peut pas recevoir une énergie quelconque : il ne peut absorber que des quantités d'énergie bien déterminées correspondant à des niveaux d'énergie quantifiés. Ainsi, lorsqu'il rencontre un photon dont l'énergie est exactement égale à la différence entre deux niveaux d'énergie, il l'absorbe et passe à un niveau supérieur. L'absorption constitue donc le mécanisme par lequel l'électron capte l'énergie transportée par la lumière. Sans ce processus, la matière n'absorberait pas le rayonnement lumineux, ne se réchaufferait pas et ne pourrait pas interagir avec le rayonnement électromagnétique.

IV. Aspects théoriques complémentaires

1) Pourquoi l'électron absorbe-t-il un photon ?

L'électron absorbe un photon parce que celui-ci transporte de l'énergie. Or, l'électron ne peut pas recevoir une énergie quelconque : il ne peut absorber que des quantités d'énergie bien déterminées correspondant à des niveaux d'énergie quantifiés. Ainsi, lorsqu'il rencontre un photon dont

l'énergie est exactement égale à la différence entre deux niveaux d'énergie, il l'absorbe et passe à un niveau supérieur. L'absorption constitue donc le mécanisme par lequel l'électron capte l'énergie transportée par la lumière. Sans ce processus, la matière n'absorberait pas le rayonnement lumineux, ne se réchaufferait pas et ne pourrait pas interagir avec le rayonnement électromagnétique.

2) Pourquoi ne reste-t-il pas au niveau supérieur ?

L'électron ne reste pas dans le niveau d'énergie supérieur parce que cet état est instable, comparable à une balle placée au sommet d'une montagne. La nature tend toujours vers les états d'énergie minimale, qui sont les plus stables. Par conséquent, l'électron doit nécessairement revenir vers un niveau d'énergie plus bas. C'est lors de ce retour que se produit le phénomène d'émission, ou émission radiative.

3) Pourquoi émet-il l'énergie au lieu de la conserver ?

L'électron ne peut pas conserver indéfiniment l'énergie qu'il a absorbée et il ne peut pas non plus la détruire. Il doit par conséquent restituer cette énergie au milieu extérieur sous forme de photon. L'émission correspond ainsi au mécanisme par lequel l'atome se débarrasse de l'excès d'énergie et retrouve un état plus stable.

4) Quelle est l'utilité de ce cycle absorption–émission ?

L'intérêt principal de ce cycle n'est pas pour l'électron lui-même, mais pour l'Univers et pour l'être humain. Grâce à ces processus, la lumière existe, les couleurs peuvent être perçues, les étoiles rayonnent, le Soleil éclaire et les lampes fonctionnent. La lumière que nous observons est directement issue de ces phénomènes d'absorption et d'émission. De plus, chaque élément chimique émet des longueurs d'onde bien spécifiques, ce qui constitue une véritable signature spectrale. Cela permet d'identifier la composition des étoiles, des gaz et des matériaux grâce à la spectroscopie. Enfin, ces mécanismes sont à la base de nombreuses technologies modernes : sans eux, il n'existerait ni lasers, ni écrans, ni lampes, ni fibres optiques, ni capteurs optiques.

Exemple : Le soleil

Le Soleil éclaire grâce à un enchaînement de processus d'absorption et d'émission impliquant les atomes et les électrons dans sa matière, principalement l'hydrogène et l'hélium.

Au cœur du Soleil, les réactions de fusion nucléaire libèrent une énorme quantité d'énergie. Cette énergie est d'abord transportée sous forme de rayonnement électromagnétique. Les photons produits sont continuellement absorbés par les atomes et les ions du plasma solaire : les électrons absorbent ces photons, passent à des états excités, puis réémettent presque aussitôt cette énergie sous forme de nouveaux photons. Ce cycle absorption–émission se répète un très grand nombre de fois à l'intérieur du Soleil. À chaque étape, l'énergie est conservée mais la direction et parfois la longueur d'onde du photon changent.

En se rapprochant de la surface du Soleil, la température diminue progressivement. Les photons réémis ont alors des longueurs d'onde de plus en plus grandes, jusqu'à atteindre le domaine du visible. À la surface, appelée photosphère, les photons ne sont plus immédiatement réabsorbés : ils peuvent alors s'échapper dans l'espace. Ce sont ces photons, issus d'innombrables processus d'absorption et d'émission à l'intérieur du Soleil, qui parviennent jusqu'à la Terre et produisent la lumière solaire.

Ainsi, le Soleil éclaire parce que l'énergie produite dans son cœur est transformée en rayonnement lumineux grâce à une succession d'absorptions et d'émissions par les électrons des atomes, permettant le transfert de l'énergie depuis l'intérieur du Soleil jusqu'à l'espace.

5) Cas où l'on observe un seul spectre

Si la substance réémet exactement à la même longueur d'onde que celle absorbée (rare, appelé résonance Rayleigh), alors spectre absorption $\approx$ spectre émission.

Mais dans la plupart des cas, l'émission est décalée $\rightarrow$ on obtient deux spectres distincts.

6) Causes du décalage entre les photons absorbés et émis

Après absorption, la molécule se trouve dans un état électronique excité. Avant de revenir à l'état fondamental en émettant un photon, elle perd une partie de l'énergie absorbée par différents processus non radiatifs. Ces pertes d'énergie proviennent principalement de trois mécanismes complémentaires :

a) Relaxation vibrationnelle et rotationnelle

Après absorption, l'électron est porté à un niveau électronique excité associé à des niveaux vibrationnels et rotationnels. Il se détend rapidement vers les niveaux vibrationnels les plus bas en dissipant une partie de son énergie sous forme de vibrations et de rotations internes. Lors du retour à l'état fondamental, l'énergie du photon émis est donc inférieure à celle du photon absorbé, ce qui correspond à une longueur d'onde plus grande. Par exemple, un fluorophore (molécule fluorescente) absorbant à 350 nm peut émettre vers 450 nm en raison de cette perte d'énergie interne.

b) Interaction avec l'environnement (solvant ou matrice)

En solution, les molécules interagissent avec le solvant par des liaisons hydrogène et des forces électrostatiques. Après excitation, le solvant se réorganise autour de la molécule excitée (relaxation solvatique), ce qui consomme une partie de l'énergie absorbée. Cette perte d'énergie réduit celle disponible pour l'émission et provoque un décalage du spectre vers des longueurs d'onde plus grandes. En fluorimétrie (technique d'analyse optique basée sur la mesure de la fluorescence émise par un fluorophore), ce décalage est plus important dans les solvants polaires.

Alors, Lorsqu'une molécule absorbe un photon, un électron est excité vers un niveau électronique supérieur (par exemple S_2 ou S_3), mais cet état est instable et associé à des niveaux vibrationnels et

rotationnels. L'électron se détend rapidement vers le niveau excité le plus bas (S_1) par des processus non radiatifs, notamment la relaxation interne, la relaxation vibrationnelle et rotationnelle et la réorganisation du solvant (relaxation solvatique), dissipant ainsi une partie de l'énergie absorbée sous forme de chaleur ou de vibrations. L'émission lumineuse (fluorescence) se produit presque exclusivement depuis S_1 vers l'état fondamental S_0 , conformément à la règle de Kasha (L'émission lumineuse (fluorescence ou phosphorescence) se produit presque exclusivement à partir du niveau électronique excité le plus bas (S_1), et non depuis les niveaux excités supérieurs ($S_2, S_3, \dots$)), car cette transition est quantiquement plus probable et le recouvrement vibrationnel est meilleur. Les transitions directes depuis les niveaux excités supérieurs ($S_2 \rightarrow S_0$) sont très peu probables. La conséquence de ces pertes d'énergie non radiatives est que le photon émis possède une énergie plus faible et donc une longueur d'onde plus grande que le photon absorbé, ce qui explique le décalage de Stokes. Dans les systèmes complexes, l'hétérogénéité moléculaire peut aussi modifier localement les niveaux d'énergie et entraîner une dispersion des longueurs d'onde d'émission.

7) Phénomènes de fluorescence et phosphorescence :

La fluorescence est l'émission rapide de lumière par une molécule excitée, qui revient de son état singulet excité (S_1) vers l'état fondamental (S_0). Elle est très rapide (nanosecondes) et s'arrête presque immédiatement lorsque la lumière d'excitation cesse.

La phosphorescence est l'émission lumineuse lente, provenant d'un état triplet excité (T_1) (T_1 : un état électronique excité dans lequel les spins des électrons sont parallèles, contrairement à l'état singulet où les spins sont antiparallèles.) vers l'état fondamental. Elle est beaucoup plus longue (microsecondes à minutes) et peut se produire après extinction de la source lumineuse, car la transition est quantiquement moins probable.

La figure suivante représente les deux phénomènes : fluorescence et phosphorescence.

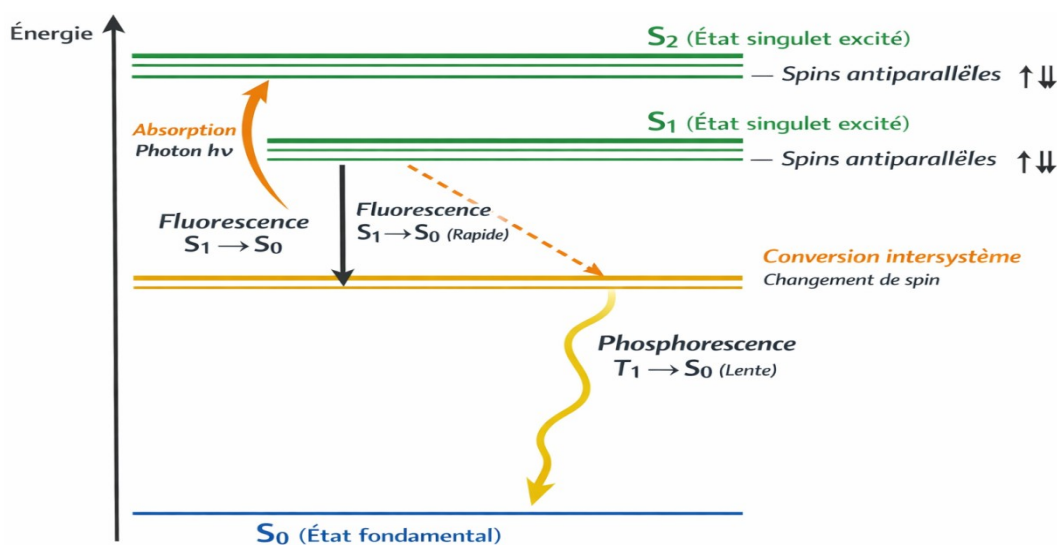


Figure 1.17 : Phénomènes de : fluorescence et phosphorescence.

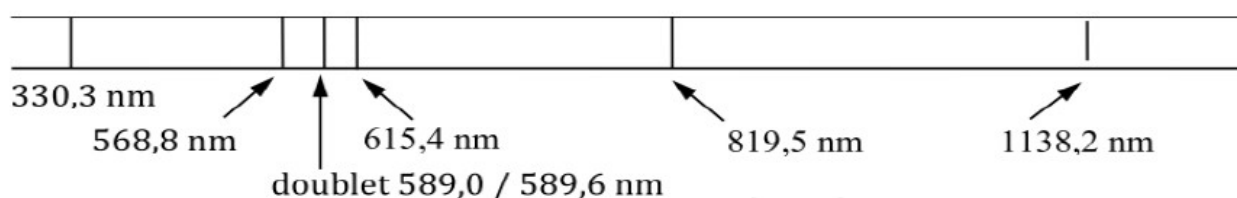
Exercices corrigés

Exercice 1 :

On utilise les lampes à vapeur de sodium pour éclairer des tunnels routiers. Ces lampes contiennent de la vapeur de sodium à très faible pression. Cette vapeur est excitée par un faisceau d'électrons qui traverse le tube en verre (ou en quartz) de la lampe. Les atomes de sodium absorbent l'énergie des électrons. L'énergie est restituée lors du retour à l'état fondamental sous forme de rayonnements lumineux. Les lampes à vapeur de sodium émettent surtout de la lumière jaune.

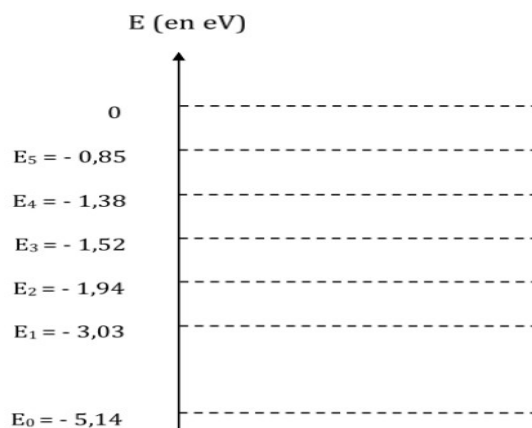
Données : $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

L'analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium révèle la présence de raies de longueur d'onde λ bien définies.



- 1) A partir du spectre de raies d'émission ci-dessus, quelles sont les longueurs d'onde des raies de spectre appartenant :
 - a) Au domaine du visible ?
 - b) Au domaine des ultraviolets (UV) ?
 - c) Au domaine de l'infrarouge (IR) ?
- 2) S'agit-il d'une lumière polychromatique ou monochromatique ? Justifier votre réponse.
- 3) À partir du diagramme des niveaux d'énergies ci-dessous, quels noms donne-t-on au niveau d'énergie E_0 et aux autres niveaux d'énergie ?
- 4) On considère la raie jaune du doublet du sodium de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$.
 - a) Rappeler la formule de Planck, qui donne la relation entre le quantum d'énergie ΔE et λ .
 - b) Calculer l'énergie ΔE , en J puis en eV, qui correspond à l'émission de cette radiation.
 - c) Indiquer par une flèche notée **1** sur le diagramme des niveaux d'énergie (ci-dessous) la transition correspondante.
- 5) L'atome de sodium, considéré maintenant à l'état E_1 , reçoit une radiation lumineuse dont le quantum d'énergie $\Delta E'$ a pour valeur 1.09 eV.
 - a) Cette radiation lumineuse peut-elle interagir avec l'atome de sodium à l'état E_1 ? Justifier.
 - b) Représenter sur le diagramme la transition correspondante par une flèche notée **2**.

Le diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de sodium est le suivant :



Exercice 2 :

1) Le spectre de l'atome de lithium est représenté ci-après :

a) S'agit-il d'un spectre d'émission ou d'absorption ? Justifier la réponse.

b) Comment appelle-t-on ce type de spectre ?



2) Le diagramme des niveaux d'énergie de l'atome de lithium est donné ci-dessous. L'atome passe du niveau d'énergie 1 au niveau d'énergie 3.

a) Calculer, en électronvolt (eV), l'énergie d'un photon responsable de cette transition.

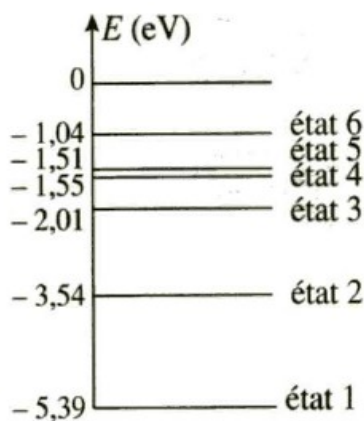
b) Indiquer par une flèche, sur le diagramme des niveaux d'énergie, la transition correspondante.

c) Calculer la longueur d'onde λ puis donner sa valeur en nm ; à quel domaine de longueurs d'onde appartient cette radiation ?

d) Déterminer également la fréquence du photon.

e) Pourquoi l'énergie de l'électron a-t-elle des valeurs négatives ?

Données : $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

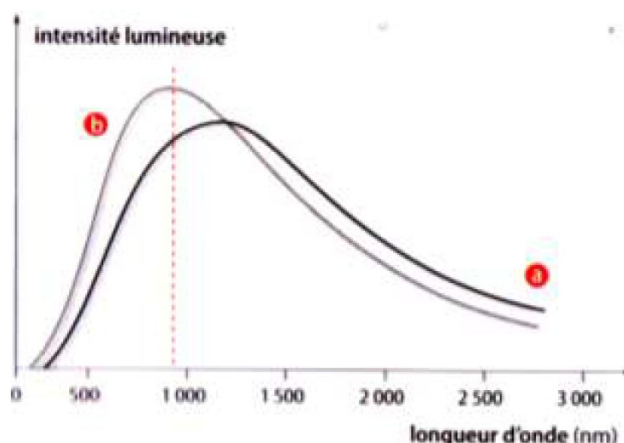


Exercice 3 :

Une lampe halogène produit de la lumière, comme une lampe à incandescence classique, en portant à haute température un filament de tungstène. Cependant, contrairement à la lampe classique qui contient du vide ou un gaz inerte, la lampe halogène renferme un gaz halogéné (iode ou brome) à haute pression. Ce dispositif permet au filament de fonctionner à une température plus élevée sans se détériorer rapidement.

On donne ci-dessous les courbes d'émission lumineuse de deux lampes de même puissance électrique : courbe a : lampe classique ; courbe b : lampe halogène.

- 1) Décrivez l'allure de la courbe représentant l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde.
- 2) Déterminez la température du filament de la lampe halogène à partir de la courbe.
- 3) Laquelle de ces deux lampes émet le plus de lumière dans le visible ? Justifiez votre réponse.
- 4) Laquelle de ces deux lampes possède le filament le plus chaud ? Expliquez.
- 5) Quels avantages des lampes halogènes peut-on déduire de cette étude ?



Correction d'exercice 1 :

- 1) Selon le spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium ; il existe :
 - a) 4 raies d'émission appartiennent au visible : 589.0 nm, 589.6 nm, 589.8 nm et 589.9 nm. Parce que la gamme de visible est : 400-800 nm.
 - b) 1 raie d'émission appartient à l'UV : 330.3 nm. Puisque la gamme de UV est : 100-400 nm.
 - c) 2 raies d'émission appartiennent à l'IR : 819.5 nm et 1138.2 nm. Parce que la gamme de IR est : 800 nm - 1000 μm = 1mm.
- 2) Il s'agit d'une lumière polychromatique, par ce qu'il est constitué de plusieurs longueurs d'onde (ou fréquences) c'est-à-dire de plusieurs couleurs.
- 3) Le niveau d'énergie E_0 correspond à l'état fondamental, les autres niveaux d'énergie sont des états excités.

4) a) La formule de Planck, qui donne la relation entre le quantum d'énergie ΔE et λ est :

$\Delta E = h \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ où ΔE est l'énergie d'un photon en J ou eV; h la constante de Planck en J.s ; ν la fréquence en Hz ou s^{-1} ; c la vitesse de la lumière en m/s et λ la longueur d'onde en m.

b) Calcul de l'énergie ΔE , en J puis en eV.

Rappel : $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$; $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \text{ avec : } h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} ; c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \text{ et } \lambda = 589 \text{ nm.}$$

Il faut convertir la longueur d'onde en mètre (m) :

On a : $1 \text{ nm} \rightarrow 10^{-9} \text{ m}$

$$589 \text{ nm} \rightarrow \lambda$$

$$\Rightarrow \lambda = 589 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{Alors : } \Delta E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} \Rightarrow \Delta E = 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$$

On a: $1 \text{ eV} \rightarrow 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

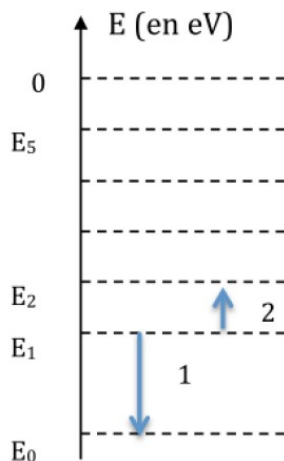
$$\Delta E \rightarrow 3.38 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{3.38 \times 10^{-19}}{1.6 \times 10^{-19}} \Rightarrow \Delta E = 2.11 \text{ eV}$$

c) Indication par une flèche 1 sur le diagramme des niveaux d'énergie :

Il s'agit de la transition du niveau E_1 vers le niveau fondamental E_0 , parce que :

$$\Delta E = E_{\text{haut}} - E_{\text{bas}} = E_1 - E_0 = -3.03 - (-5.14) = -3.03 + 5.14 = 2.11 \text{ eV.}$$



5) a) Oui cette radiation lumineuse d'énergie $\Delta E' = 1.09 \text{ eV}$, peut interagir avec l'atome de sodium à l'état E_1 .

Justification :

L'atome à l'état $E_1 = -3.03 \text{ eV}$, absorbe un quantum d'énergie de $\Delta E' = 1.09 \text{ eV}$, c'est-à-dire :

$$E = E_1 + \Delta E = -3.03 \text{ eV} + 1.09 \text{ eV} = -1.94 \text{ eV.}$$

Alors cette valeur d'énergie est correspondante à niveau d'énergie E_2

Par conséquent l'atome passe de niveau E_1 vers le niveau E_2 .

b) Représentation de la transition correspondante par une flèche notée **2** :

La transition est représentée sur le diagramme ci-dessus.

Correction d'exercice 2 :

1) Selon le spectre de l'atome de lithium :

a) Il s'agit d'un spectre d'émission et non un spectre d'absorption.

Justification :

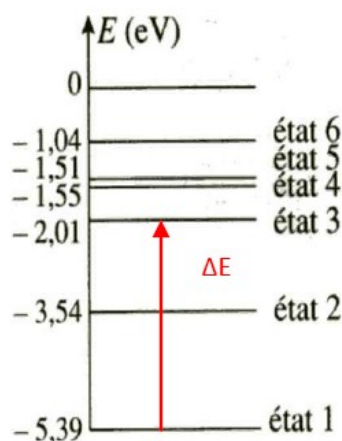
Un spectre d'absorption : est obtenu en décomposant la lumière ayant traversé un corps. Il est caractérisé par la présence de raies noires (radiations absorbées) sur un fond coloré.

b) C'est un spectre de raies d'émission.

2) a) Calcule de l'énergie d'un photon en électronvolt (eV).

$$E = \Delta E = E_3 - E_1 = (-2.01) - (-5.39) = 2.01 + 5.39 \Rightarrow \Delta E = 3.38 \text{ eV}.$$

b) indication par une flèche, sur le diagramme des niveaux d'énergie, la transition :



c) Calcule de la longueur d'onde λ puis on donne sa valeur en nm :

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \text{ avec : } h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s ; } c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \text{ et } \Delta E = 3.38 \text{ eV}$$

Il faut transformer l'énergie en Joule :

$$\text{On a : } 1 \text{ eV} \rightarrow 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$3.38 \text{ eV} \rightarrow \Delta E$$

$$\Rightarrow \Delta E = 3.38 \times 1.6 \times 10^{-19} = 5.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Donc : } \lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \times 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}}{5.4 \times 10^{-19} \text{ J}} \Rightarrow \lambda = 3.68 \times 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \lambda = 368 \text{ nm}$$

- Cette radiation appartient au domaine des longueurs d'onde de radiations **Ultra-Violet (UV)**.

d) Détermination de la fréquence du photon :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{3.68 \times 10^{-7}} \Rightarrow \nu = 8.15 \times 10^{14} \text{ Hz.}$$

e) C'est tout simplement une convention, car on sait, selon la physique, que tout corps tend vers l'énergie minimale. Lorsque $n \rightarrow \infty$, l'électron est libre ; il ne fait plus partie de l'atome ($E_n = 0$). Le signe négatif signifie donc que l'énergie de l'électron dans l'atome est inférieure à celle d'un électron libre. Quand l'électron s'approche du noyau, n diminue et son énergie (E_n) devient de plus en plus négative. À $n = 0$, E_0 est la plus basse, car c'est à ce niveau que l'électron est le plus stable.

Correction d'exercice 3 :

1) Cette courbe représente l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Elle a l'allure d'une courbe en cloche présentant un maximum pour une longueur d'onde particulière $\lambda_{\max}$. L'intensité décroît progressivement de part et d'autre du maximum, plus rapidement du côté des faibles longueurs d'onde. Il s'agit d'un spectre continu caractéristique d'un rayonnement thermique.

2) D'après la courbe, $\lambda_{\max} = 900 \text{ nm} = 9 \times 10^{-7} \text{ m}$.

D'après la loi de Wien : $\lambda_{\max} \times T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m.K}$

$$\Rightarrow T = \frac{2.9 \times 10^{-3}}{9 \times 10^{-7}} \Rightarrow T = 3200 \text{ K}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273 = 3200 - 273 = 2927^{\circ}\text{C}$$

3) Le domaine du visible est compris entre 400 et 800 nm. La lampe halogène émet davantage de lumière dans ce domaine, car son intensité lumineuse y est plus élevée que celle de la lampe classique (courbe A).

4) La lampe halogène possède le filament le plus chaud, car son maximum d'émission correspond à une longueur d'onde plus courte (900 nm au lieu de 1200 nm pour la lampe classique). D'après la loi de Wien, plus $\lambda_{\max}$ est petite, plus la température est élevée.

5) Comme la lampe halogène émet moins d'énergie dans l'infrarouge et davantage dans le visible (400–800 nm), son rendement lumineux est meilleur : elle éclaire plus pour une même puissance électrique consommée. De plus, son spectre se rapproche davantage de celui du Soleil, ce qui donne une lumière plus blanche et plus confortable pour l'œil. Enfin, la présence du gaz halogéné permet une meilleure conservation du filament (cycle halogène), ce qui augmente la durée de vie de la lampe.

***Chapitre 2 : Lois d'absorption et
application de la loi de Beer-
Lambert en spectrophotométrie
UV-Visible***

I. Introduction

La spectrophotométrie UV-Visible, appelée aussi spectrométrie d'absorption moléculaire UV-Vis, est une méthode d'analyse largement utilisée dans les laboratoires de recherche, les industries pharmaceutiques, les laboratoires de contrôle de qualité et les centres d'analyses chimiques. Elle repose sur l'interaction entre la lumière et la matière, plus précisément sur l'absorption des rayonnements électromagnétiques situés dans les domaines ultraviolet (UV) et visible (Vis) par les molécules.

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement lumineux de longueur d'onde appropriée, certains de ses électrons de valence passent d'un état fondamental à un état excité. Ce phénomène correspond à une transition électronique entre différentes orbitales moléculaires. L'énergie absorbée dépend de la structure chimique de la molécule et de la nature des liaisons chimiques présentes.

Le domaine spectral UV-Visible s'étend approximativement de 10 à 800 nm et se subdivise en trois régions, illustrés dans la figure suivante.

En pratique, les appareils usuels travaillent principalement dans la région 200 – 800 nm.

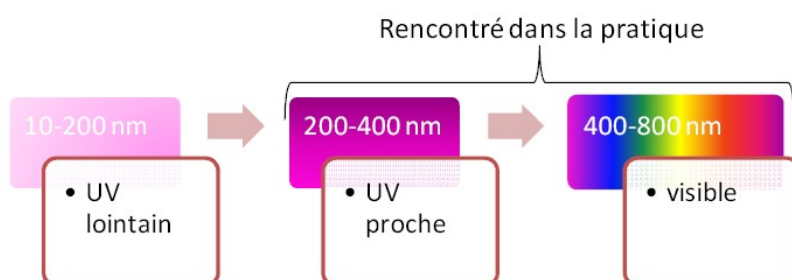


Figure 2.1 : Domaine spectral UV-Visible.

La spectrophotométrie UV-Visible fournit relativement peu d'informations structurales comparativement à la spectroscopie infrarouge ou RMN, mais elle constitue une méthode extrêmement importante en analyse quantitative grâce à sa simplicité, sa rapidité, sa précision et son faible coût.

Ses principales applications sont :

- ✓ L'identification et la caractérisation des composés chimiques par leurs longueurs d'onde maximales d'absorption $\lambda_{\max}$ et leurs coefficients d'extinction molaire ϵ .
- ✓ La détermination quantitative des concentrations des espèces chimiques en solution à l'aide de la loi de Beer-Lambert.
- ✓ Le suivi des réactions chimiques et biologiques.
- ✓ Le contrôle de pureté des produits chimiques et pharmaceutiques.
- ✓ Les analyses environnementales, alimentaires et biomédicales.

II. Principe de la spectroscopie UV-Visible

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 200 à 800 nm. Une partie du rayonnement incident est absorbée et l'énergie des photons excite les molécules de l'échantillon. Ces énergies peuvent parfois provoquer des transitions électroniques sans rupture de liaison (sauf UV lointain). L'étude des rayonnements après passage à travers l'échantillon analysé (l'absorption) permet d'obtenir des informations sur sa nature (voir figure).

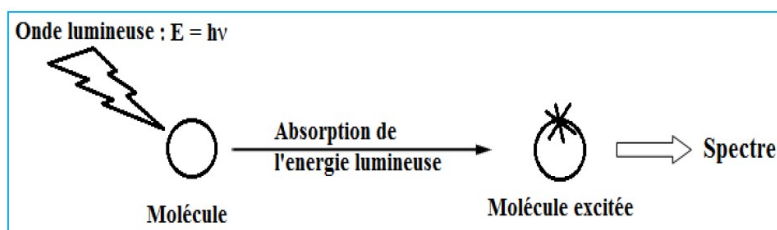


Figure 2.2 : Principe de l'absorption de l'énergie lumineuse par une molécule.

II.1 Energie moléculaire

L'ordre de grandeur des énergies des rayonnements incidents est celui des énergies de liaison des molécules et provoque des transitions électroniques (entre les différents niveaux d'énergie des molécules) correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité, tel que : l'énergie d'une molécule est une somme de quatre termes correspondant à :

E_e : énergie électronique (les électrons occupent des niveaux d'énergie quantifiés).

E_t : énergie de translation de la molécule (régi par la température).

E_v : énergie de vibration (oscillations effectuées par les noyaux autour de leur position d'équilibre).

E_r : énergie de rotation de la molécule autour de son centre de masse.

Parmi ces quatre termes, le champ électromagnétique ne provoque pas de variation notable **d'énergie de translation**. Par absorption d'une radiation de fréquence ν , il peut se produire une variation d'énergie moléculaire : $\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$, mais ΔE_t est négligeable.

Chaque terme est quantifié, et les ordres de grandeur sont : $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$.

Chaque niveau électronique est subdivisé en niveaux vibrationnels, eux-mêmes subdivisés en niveaux rotationnels, permettant l'apparition d'autres transitions spectrales.

II.2 Loi d'absorption de la lumière

Lorsqu'un rayonnement lumineux d'intensité I_0 passe à travers une solution (solvant + soluté) placée dans une cuve d'un spectroscope, une partie de celui-ci est diffusée et une autre absorbée par le soluté. L'intensité I du rayonnement transmis par la solution placée dans une cuve d'un

spectrophotomètre (émergeant après avoir traversé) est donc inférieure à l'intensité incidente initiale I_0 (voir figure ci-après).

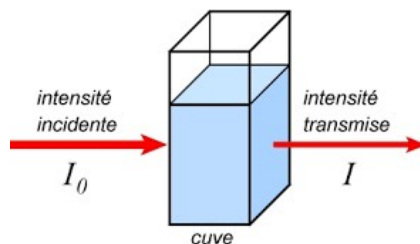


Figure 2.3 : Principe de l'atténuation lumineuse à travers une cuve de spectrophotométrie.

II.2.1 Transmittance et absorbance

A. Transmittance

La transmittance (ou coefficient de transmission T) est une grandeur qui représente la fraction de lumière traversant un milieu après interaction avec celui-ci.

Elle correspond au rapport entre l'intensité lumineuse transmise I et l'intensité lumineuse incidente I_0 . Elle est donnée par la relation : $T = \frac{I}{I_0}$ (sans unité).

La transmittance varie entre 0 et 1 :

$T=1$: toute la lumière traverse l'échantillon (aucune absorption).

$T=0$: aucune lumière ne traverse l'échantillon (absorption totale).

Elle peut également être exprimée en pourcentage : $\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$

B. Absorbance

L'absorption est le processus par lequel l'interaction lumière-matière entraînant une diminution de l'intensité lumineuse.

L'absorbance est la capacité du milieu étudié à absorber la lumière qui le traverse.

On définit l'absorbance A de la solution comme le logarithme décimal ($\log$) du rapport entre l'intensité énergétique I_0 à une longueur d'onde donnée, avant traversée du milieu, et l'intensité énergétique transmise I . Alors : $A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = -\log(T) \Rightarrow T = 10^{-A}$

On observe que l'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

L'absorbance dépend de paramètres suivants :

- La nature de l'espèce chimique dissoute dans la solution.
- La longueur d'onde de mesure.
- L'épaisseur de la cuve ou de la solution traversée.
- La concentration de l'espèce colorée dans la solution.

II.2.2 Loi de Beer et Lambert

Considérons une solution contenant une espèce chimique de concentration C absorbant à la longueur d'onde λ .

Bouguer, Beer et Lambert ont étudié la relation qui existe entre I_0 et I , tel que : $I = I_0 e^{-k l C}$ Où : I_0 : l'intensité de la lumière incidente.

I : l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

l : la longueur de la solution traversée par le faisceau ou la largeur ou épaisseur de la cuve (en cm).

C : la concentration de l'espèce chimique absorbante en solution (analyte) (en mol. L⁻¹).

k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire comme suit :

$$I = I_0 e^{-k l C} \Rightarrow \frac{I}{I_0} = e^{-k l C} \Rightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -k l C \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = k l C$$

$$\text{On sait que : } \log x = \frac{\ln x}{\ln 10} \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_0}{I} \times \ln 10 = k l C$$

$$\Rightarrow \log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2.3} l C = \epsilon l C = A \quad \text{avec } \epsilon = \frac{k}{2.3}$$

On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** qui relie entre l'absorbance A et la concentration C : $A = \epsilon l C$ avec :

ϵ : le coefficient d'absorption (d'extinction) molaire (exprimé usuellement en L.mol⁻¹.cm⁻¹). C'est une grandeur qui dépend de l'espèce chimique considérée, de la longueur d'onde d'analyse, du solvant et de la température.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive. Si plusieurs espèces chimiques i de concentrations C_i possédant des coefficients d'absorption molaire $\epsilon_{i\lambda}$, absorbent à une longueur d'onde λ , l'absorbance totale de la solution s'écrit : $A_\lambda = \sum_i \epsilon_{i\lambda} \cdot l \cdot C_i$

Autre expression de la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \times 10^{-A}$

II.2.3 Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est valable lorsque :

- ✓ Le rayonnement utilisé est monochromatique.
- ✓ Les solutions sont suffisamment diluées.
- ✓ Le milieu est homogène et transparent.
- ✓ Le pH et la température restent constants.

Elle devient non valable pour les solutions concentrées à cause : des interactions moléculaires ; de la formation d'agrégats ; des phénomènes de diffusion ; et des limites du détecteur.

III. Domaines d'absorption

Les absorptions observées en spectrophotométrie UV-Visible se situent principalement dans deux régions du spectre électromagnétique : le domaine ultraviolet et le domaine visible.

Chaque domaine correspond à des niveaux d'énergie particuliers et permet d'obtenir des informations importantes sur la structure et les propriétés des espèces chimiques analysées.

III.1 Domaine ultraviolet

Le domaine ultraviolet (UV) s'étend approximativement de 200 à 400 nm. Les rayonnements UV possèdent une énergie relativement élevée capable de provoquer des excitations électroniques dans les molécules.

De nombreuses substances organiques absorbent dans cette région, notamment : les composés insaturés, les molécules aromatiques, les composés contenant des hétéroatomes, et les systèmes conjugués.

L'absorption dans l'UV dépend fortement de la structure moléculaire et de la nature des liaisons chimiques présentes dans la molécule.

Le domaine ultraviolet est largement utilisé pour :

- ✓ l'identification des composés organiques,
- ✓ l'étude structurale,
- ✓ les analyses quantitatives de solutions incolores.

III.2 Domaine visible

Le domaine visible correspond aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm. Cette région du spectre est perceptible par l'œil humain et correspond aux différentes couleurs visibles.

Une substance absorbe dans le visible lorsqu'elle possède des groupements capables d'interagir avec certaines radiations lumineuses. Les composés absorbant dans cette région apparaissent généralement colorés.

La couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

Exemple : une solution absorbant principalement dans le bleu apparaît orange.

Le domaine visible est particulièrement utilisé dans :

- ✓ les analyses colorimétriques,
- ✓ les dosages quantitatifs,
- ✓ les analyses biologiques et pharmaceutiques,
- ✓ le contrôle de qualité industriel.

IV. Origine d'absorption

L'absorption des rayonnements UV-Visible par les molécules provient des interactions entre la lumière incidente et les électrons de valence présents dans les orbitales moléculaires. Lorsqu'une molécule absorbe un photon possédant une énergie appropriée, certains électrons passent d'un niveau d'énergie inférieur (état fondamental) vers un niveau d'énergie supérieur (état excité). Ce phénomène est appelé transition électronique.

La nature des orbitales impliquées ainsi que l'énergie nécessaire à cette excitation déterminent le type de transition électronique observée et la région spectrale dans laquelle l'absorption se produit. Ainsi, les différentes transitions électroniques permettent d'expliquer l'origine des bandes d'absorption observées dans les spectres UV-Visible et constituent la base de l'interprétation spectroscopique des composés chimiques.

IV.1 Transitions électroniques

Les rayonnements provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Les transitions électroniques correspondent à un changement de population par le passage des électrons des orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes fondamentales remplies (occupées), vers des OM excitées anti-liantes non remplies (vacantes).

L'absorption moléculaire se fait quand l'énergie d'un photon du rayonnement absorbé par la matière correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales (niveaux) moléculaires fondamental et excités. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

Les électrons de valence (les électrons participant aux liaisons) se trouvent généralement dans l'un des trois types d'OM : orbitale σ , orbitale π ou orbitale n.

➤ Orbitale σ liante et anti-liante (σ et σ^*)

Formée à partir de deux orbitales atomiques (OA) de type s ou d'une OA de type s et d'une autre de type p, ou encore de deux OA de type p (p_z) ayant leurs axes de symétries colinéaires et dans ce cas

on l'appelle σ_z . Ce type d'orbitale caractérise les liaisons saturées (fortement liées), et assurant les liaisons simples.

➤ **Orbitale π liante et anti-liante (π et π^*)**

Formée à partir de deux OA de type p ayant un recouvrement latéral. Ce type d'orbitale caractérise les liaisons insaturées faiblement liées, et intervient dans les liaisons doubles ou triples.

➤ **Orbitale n non-liante (paires électroniques libres ou non liantes)**

Localisée autour d'un hétéroatome (tous les atomes sauf C et H) comme O, N, S... Ce type d'orbitale a un caractère presque atomique (de type p).

✚ D'après la mécanique quantique, l'énergie des orbitales moléculaires est quantifiée.

Chaque orbitale est définie par sa propre énergie (niveau d'énergie) qui est la différence des autres. Le diagramme dans la figure ci-dessous représente les niveaux énergétiques électroniques d'une molécule de façon simple).

L'orbitale moléculaire σ est l'orbitale la moins énergétique (les électrons appartenant à ce type d'orbitale sont dans un état stable). L'orbitale moléculaire σ^* est l'orbitale la plus énergétique.

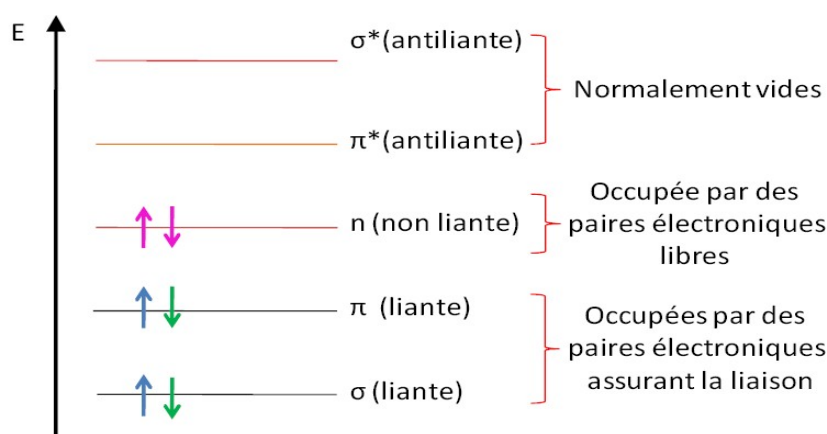


Figure 2.4 : Les niveaux énergétiques électroniques d'une molécule.

IV.2 Types de transitions électroniques

Les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons σ ou π et n . Chaque fois qu'il en est possible, on indique pour toute bande d'absorption sa nature en relation avec les orbitales moléculaires (OM) concernées et le coefficient d'absorption molaire ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) calculé au maximum de la bande d'absorption.

Il existe cinq types de transitions électroniques qui peuvent avoir lieu au sein des molécules quand celles-ci absorbent certaines radiations UV-Vis :

➤ **Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

Cette transition demande beaucoup d'énergie vue la grande stabilité qu'offre l'orbitale σ aux électrons qui l'occupent. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV

lointain (vers 130 nm). C'est pourquoi les hydrocarbures simples saturés (C-H ou C-C par exemple) qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans le proche UV. Cette transition est non exploitable par les appareils usuels car trop énergétique ($\lambda < 200 \text{ nm}$). Parmi les molécules les plus connues pour la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$: **les alcanes**.

Exemples : Méthane (CH_4) : $\lambda_{\text{max}} \approx 125 \text{ nm}$.

Hexane (C_6H_{14}) : $\lambda_{\text{max}} = 135 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Remarque : les alcanes sont transparents dans l'UV proche, sont les bons solvants pour les composés organiques peu polaires ou apolaires.

➤ **Transition $n \rightarrow \sigma^*$**

Ce type de transition est observé pour les molécules saturées (de liaison simple σ) ayant un doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl...) comme les alcools (vers 180 nm), les éthers (vers 190 nm), les amines (vers 220 nm), les dérivés halogénés... Cette transition donne une bande d'absorption d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche UV. Elle correspond à des longueurs d'onde entre 150 et 250 nm et coefficient d'absorption varie de 100 à 5000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Exemples : Méthanol (CH_3OH) : $\lambda_{\text{max}} = 183 \text{ nm}$ ($\epsilon = 50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Ether diéthylique ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) : $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Ethylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) : $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ ($\epsilon = 800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

➤ **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$**

Ce type de transition se produit dans les molécules insaturées (ayant une double ou triple liaison (aromatiques)), c'est le cas des alcènes et alcyne ($\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{C}$). Cette transition se situe dans le domaine de longueur d'onde de 200 nm jusqu'à 700 nm selon conjugaison. Elle est caractérisée par une bande d'intensité forte. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est largement modulable.

Exemple : 1,3-butadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) : $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$.

➤ **Transition $n \rightarrow \pi^*$** e type de transitions se produit dans les molécules ayant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue groupement de cette transition est celle qui correspond à la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), les imines ($\text{C}=\text{N}$) et les nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$) ; elles ont des bandes de faible intensité. La gamme de λ est souvent $> 250 \text{ nm}$ à l'UV proche. Le coefficient d'absorption moléculaire ϵ_{max} est faible compris entre 10 et 100 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Exemple : Ethanal ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) : $\lambda = 293 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, dans l'éthanol comme solvant).

Remarques

- ✓ Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ ne sont pas exploitables pour des raisons techniques (énergies plus élevées).
- ✓ Les transitions électroniques moléculaires généralement observées en spectrophotométrie sont : $\pi \rightarrow \pi^*$ après $n \rightarrow \pi^*$.
- ✓ Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ nécessitent un peu d'énergie, mais l'absorption est également faible et l'énergie de transition augmente en présence des solvants polaires. Par conséquent, cette transition est rarement utilisée dans les analyses quantitatives.
- ✓ La transition la plus fréquemment utilisée est la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les raisons suivantes :
 - L'absorption lors de la transition est relativement élevée (grande sensibilité).
 - L'énergie nécessaire est modérée, beaucoup moins que l'énergie de dissociation.

V. Chromophores, auxochromes et effets électroniques**V.1 Groupement chromophore**

Chromophore est un mot d'origine grecque (chromos = couleur et phero = porte). Un chromophore est une caractéristique d'une transition électronique donnée, il sera donc caractérisé par $\lambda_{\max}$ et $\epsilon_{\max}$. Il est saturé ou insaturé (selon la structure de la molécule). Le chromophore est la partie de la molécule qui contient les électrons impliqués dans une transition donnant lieu à une absorption.

Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques insaturés covalents (cétones, alcènes, amines...etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible, c'est à dire responsables des colorations des molécules. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

Exemple : (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N, C=S, N=N ...).

Le tableau suivant regroupe différents types de chromophores :

Chromophore	exemple	transition	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	solvant
C=C	éthylène	$\pi \longrightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-hexyne	$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	ethanal	$n \longrightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	
N=O	nitrométhane	$n \longrightarrow \pi^*$	275	17	ethanol
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	200	5000	
C-X	Bromure de méthyle	$n \longrightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

Remarques :

Groupement chromogène : c'est une molécule porteuse de plusieurs chromophores responsables de la couleur ou de l'absorption UV-Visible.

Exemple : le β -carotène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dots$

Ces nombreuses liaisons $\text{C}=\text{C}$ conjuguées forment un système chromogène responsable de sa couleur orange.

Ainsi : chaque liaison $\text{C}=\text{C}$ est un chromophore ; et l'ensemble des chromophores conjugués constitue le groupement chromogène.

Groupement chromophore isolé : c'est plusieurs chromophores présentent dans la même molécule, séparés entre eux par au moins deux liaisons simples, donc ils agissent indépendamment.

Exemple : dans une molécule contenant deux doubles liaisons séparées : $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ les deux doubles liaisons sont isolées car elles ne sont pas conjuguées.

V.2 Groupement auxochrome

Auxochrome est un mot à d'origine grec (auxonien = renforcer et chromos = couleur). Un groupement auxochrome c'est un groupement saturé à effet mésomère, attaché à un chromophore, c'est à dire, il n'absorbe pas la lumière par lui-même, à moins qu'il soit attaché à un groupement chromophore. Dans ce cas, il peut modifier soit la position de l'absorption (λ_{max}) ou l'absorbance (A_{max}) ou l'intensité de l'absorption (I_{max}). Cela résulte des interactions qui s'établissent entre les doublets électroniques libres portés par un atome du groupement auxochrome (N, O, S....) et les électrons formant la liaison π du groupement chromophore (généralement augmentent la résonance). Comme, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, les halogènes ($-\text{X}$).

La figure suivante montre les deux types de groupements : chromophore et auxochrome.

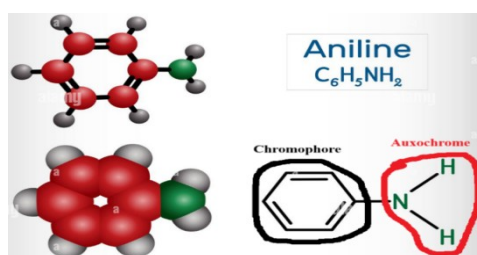


Figure 2.5 : Les deux types de groupements : chromophore et auxochrome.

Exemple :



Si on remplace l'un des atomes H d'éthylène par NH_2 , on obtient le composé Vinylamine.

On remarque la variation de la valeur de la longueur d'onde, à cause les effets suivants.

V.3 Effets électroniques

V.3.1 Effet bathochrome (redshift)

C'est le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Cela est dû à la délocalisation électronique qui facilite les transitions énergétiques en réservant les niveaux entre eux. Dans l'exemple suivant, lorsque le nombre des atomes de carbone (n) augmente λ augmente jusqu'à ($n > 10$) alors l'absorption se produit dans le visible.

Exemples : C=C (174 nm) ; C=C-C=C (220 nm) ; C=C-C=C-C=C (258 nm) ...

V.3.2 Effet hypsochrome (blueshift)

L'effet hypsochrome, appelé aussi déplacement vers le bleu (Blue Shift), est l'inverse de l'effet bathochrome.

Il correspond au déplacement d'une bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers des radiations plus énergétiques.

L'effet hypsochrome apparaît lorsque la transition électronique devient plus difficile ou nécessite davantage d'énergie. Cela peut être dû à plusieurs facteurs :

A. Diminution de la conjugaison :

Lorsque la conjugaison diminue, la délocalisation des électrons π devient plus faible.

Les niveaux d'énergie se retrouvent alors plus éloignés, ce qui augmente l'énergie nécessaire pour la transition électronique. Par conséquent : $\Delta E \uparrow \Rightarrow \lambda \downarrow$

Le composé conjugué absorbe à une longueur d'onde plus grande que le composé non conjugué.

Exemple : 1,3-butadiène (conjugué) (217 nm) ; Éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (174 nm).

Lorsque la conjugaison disparaît, on observe un déplacement hypsochrome.

B. Suppression de l'effet mésomère d'un auxochrome

L'effet mésomère est la délocalisation des électrons ou des doublets libres dans une molécule par résonance. Il existe deux types :

Effet mésomère donneur (+M) : le groupement donne des électrons.

Exemples : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$

Effet mésomère attracteur (-M) : le groupement attire des électrons.

Exemples : $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$

Certains groupements auxochromes possèdent des doublets électroniques libres qui participent à la conjugaison.

Si cette participation diminue ou disparaît, la délocalisation électronique devient plus faible et l'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde.

Exemple : en milieu acide, l'aniline : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ devient protonée : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

Le doublet libre de l'azote n'est alors plus disponible pour la conjugaison avec le noyau aromatique. La conjugaison diminue et un effet hypsochrome apparaît.

le solvant stabilise davantage l'état fondamental que l'état excité.

L'énergie de transition augmente alors, provoquant un déplacement vers les courtes longueurs d'onde.

C. Influence du solvant

Les solvants polaires peuvent modifier les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires.

Dans certaines transitions électroniques, notamment : $n \rightarrow \pi^*$

V.3.3 Effet hyperchrome

L'effet hyperchrome correspond à une augmentation de l'intensité d'absorption d'une bande dans un spectre UV-Visible. Autrement dit, l'absorbance A ou le coefficient d'extinction molaire ϵ devient plus élevé pour une longueur d'onde donnée.

Cet effet signifie que la molécule absorbe davantage de rayonnement électromagnétique. Sur un spectre UV-Visible, il se traduit par une augmentation de la hauteur ou de l'intensité de la bande d'absorption.

Exemple :

À 280 nm, le benzène présente une absorbance $A=0.35$. Après ajout d'un groupement $-\text{NH}_2$, l'absorbance devient $A=0.80$.

L'augmentation de l'absorbance ou l'intensité d'absorption correspond à un effet hyperchrome.

V.3.4 Effet hypochrome

C'est l'inverse de l'effet hyperchrome, c-à-dire la diminution de l'intensité d'absorption.

Ces quatre effets sont illustrés sur la figure suivante qui présente la variation du λ_{max} et A_{max} et la terminologie correspondante :

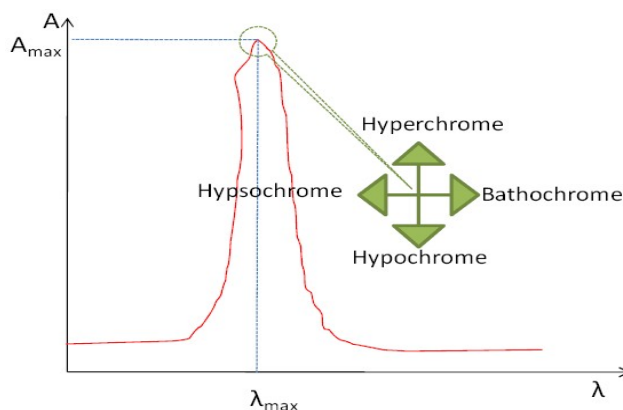


Figure 2. 6 : La variation du λ_{max} et A_{max} et les effets électroniques.

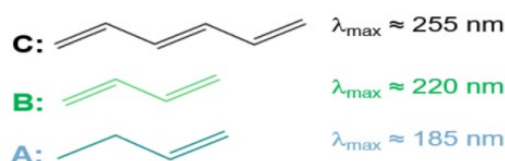
❖ Influence de la conjugaison sur l'absorption UV-Visible

Plus le système est conjugué (nombre de double liaison $\uparrow$), plus la dislocation des électrons sera importante, ce qui implique que les niveaux d'énergie sont plus rapprochés entre eux, il résulte qu'il faut moins d'énergie pour faire la transition $\pi \rightarrow \pi^* \leftrightarrow \lambda \uparrow$ et $A \uparrow$

Remarque : Plus la molécule comporte de doubles liaisons conjuguées, la bande d'absorption du transition $\pi \rightarrow \pi^*$ se déplace de l'UV vers le visible .

Exemple des conjugaisons :

Les molécules A, B et C possèdent le même chromophore $C=C$ mais un nombre d'électrons délocalisables croissant. Leur absorption subit donc un **effet bathochrome**.



VI. Techniques expérimentales et spectrales

VI.1. Appareillage du spectrophotomètre UV-Visible

L'étude de l'absorption UV-vis nécessite l'utilisation d'un appareil appelé **spectrophotomètre**

UV-Vis. Il est constitué de 6 éléments : sources de lumière UV-Visible, monochromateur, compartiment d'analyse, détecteur, amplificateur et enregistreur (voir la figure suivante).

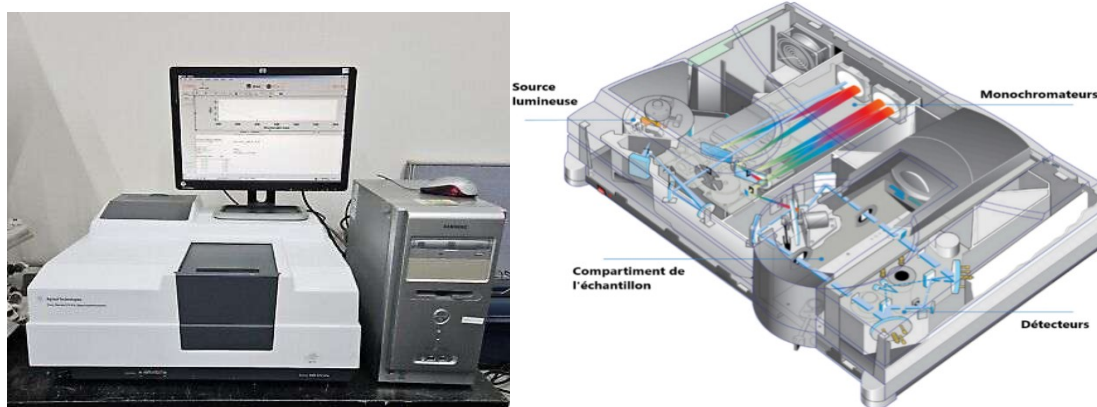


Figure 2.7 : Structure interne et présentation générale d'un spectrophotomètre UV-Visible.

A. Sources lumineuses

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Il n'existe pas de source lumineuse continue pouvant couvrir la totalité de la gamme spectrale concernée. Généralement, les spectromètres comportent deux lampes à usage de sources, l'une pour la partie du **proche UV** qui est une **lampe à décharge arc de deutérium** par l'excitation électrique du deutérium sous pression réduite pour l'obtention d'un spectre contenu dans l'UV. Une autre lampe couvre la partie visible :

c'est une lampe à filament de tungstène, contenant une petite quantité d'iode (ampoule halogène) pour augmenter sa durée de vie. Cette lampe est maintenant remplacée par une **lampe à arc xénon**.

B. Monochromateur

Toutes les sources lumineuses produisent une lumière blanche à spectre large. Les rayonnements polychromatiques émis par la source sont dispersés par un réseau plan ou concave appelé **monochromateur**. Ce dernier permet d'obtenir des **radiations monochromatiques**.

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une **fente d'entrée**, d'un **dispositif de dispersion** comme un **prisme** ou un **réseau** et d'une **fente de sortie** à travers laquelle passent les longueurs d'onde choisies avant de se diriger sur l'échantillon.

C. Compartiment d'analyse

C'est l'emplacement des cuvettes ou des cuves contenant soit **l'échantillon** soit **la référence**. La longueur de trajet optique de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5 cm de trajet optique). Elle doit être transparente aux radiations d'étude. Les cuves sont en quartz, pour l'UV ; et en verre pour le visible. Le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter d'endommager l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source. Donc ne sera traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

Attention !! Le prix des cuvettes en quartz est trop élevé, elles doivent être manipulées avec beaucoup de soin.

D. Détecteur

Le **détecteur** ou la **cellule photoélectrique** est un dispositif qui convertit la lumière provenant de l'échantillon en signal électrique (courant) proportionnel à l'intensité lumineuse **I** qu'il reçoit. Il existe soit un détecteur de type **photomultiplicateur**, soit un détecteur à **photodiode** (semi-conducteurs). Les systèmes de haute performance peuvent comporter d'autres détecteurs spécialisés permettant d'améliorer la couverture en matière de longueurs d'onde et la sensibilité. Chaque détecteur présente un faible bruit, une grande sensibilité et une gamme de longueurs d'onde différentes.

E. Amplificateur ou microcontrôleur

Le détecteur émet des signaux de très faibles amplitudes, il est donc indispensable de les amplifier pour pouvoir les lire et les exploiter. L'amplificateur ou le microcontrôleur utilise les données du détecteur pour calculer les grandeurs d'intérêt, telles que l'absorbance et la transmittance. ...).

F. Enregistreur

Il permet de transformer les signaux produits par le détecteur en données graphiques, donnant le spectre d'absorption de l'échantillon.

Remarque :

Le système (cuve + solvant) est appelé le blanc ou ligne de base ou référence.

Le système (cuve + solvant + espèce) est appelé l'échantillon.

Pour chaque mesure effectuée à l'aide du spectrophotomètre ou colorimètre, il est important d'effectuer **un zéro** ou de faire **un blanc**.

Le blanc permet d'étalonner le spectrophotomètre et de fixer l'absorption du solvant à zéro. Afin de réinitialiser la base d'absorbance sur une couleur de fond de l'échantillon, cela permet de s'assurer que le résultat n'est lié qu'à l'analyte (espèce de l'échantillon) et non à un autre composé présent dans le solvant.

VI.2 Types de spectrophotomètre

Deux principaux types d'appareils de spectrophotomètres sont disponibles sur le marché : le simple faisceau (mono-faisceau) et le double faisceau (bi-faisceau).

L'utilisation de ces deux modèles de spectrophotomètres varie en fonction de l'échantillon à analyser et des exigences formulées sur les résultats.

VI.2.1 Spectrophotomètre de type mono-faisceau

Un spectrophotomètre mono-faisceau mesure l'absorption de la lumière par une substance à l'aide d'un seul faisceau lumineux monochromatique sortant du monochromateur et dirigé vers un seul compartiment d'analyse ; afin de déterminer la concentration de la substance, sa pureté et ses caractéristiques chimiques.

Donc la détermination de l'absorbance due au soluté se fait par l'intermédiaire de deux mesures sur le trajet optique à la même longueur d'onde, tout d'abord la mesure de l'intensité reçue par le détecteur pour le blanc, puis la mesure de l'intensité reçue par le détecteur pour l'échantillon comme décrit sur la figure suivante.

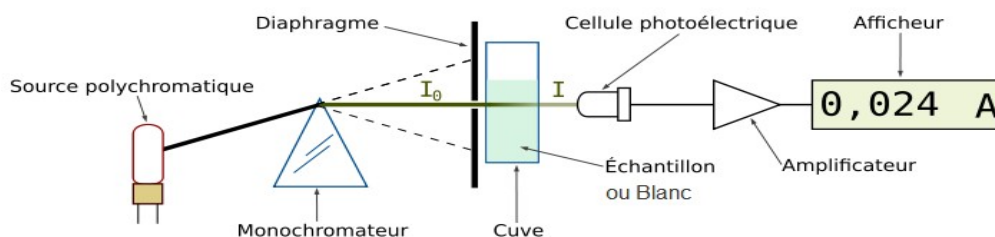


Figure 2.8 : Spectrophotomètre de type mono-faisceau.

VI.2.2 Spectrophotomètre à double faisceau

Le spectrophotomètre à double faisceau utilise une unique source lumineuse qui est divisée à la sortie du monochromateur en deux faisceaux à l'aide d'un système de miroirs. L'un des deux

faisceaux traverse alors le compartiment de la référence (le blanc) dont les propriétés sont connues, tandis que l'autre faisceau traverse le compartiment de l'échantillon à analyser.

Dans ce type d'appareil, il n'est pas nécessaire de faire de ligne de base, car le détecteur reçoit alternativement chacun des deux faisceaux et la soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement ou de calcul. Le schéma de principe est détaillé dans la figure suivante.

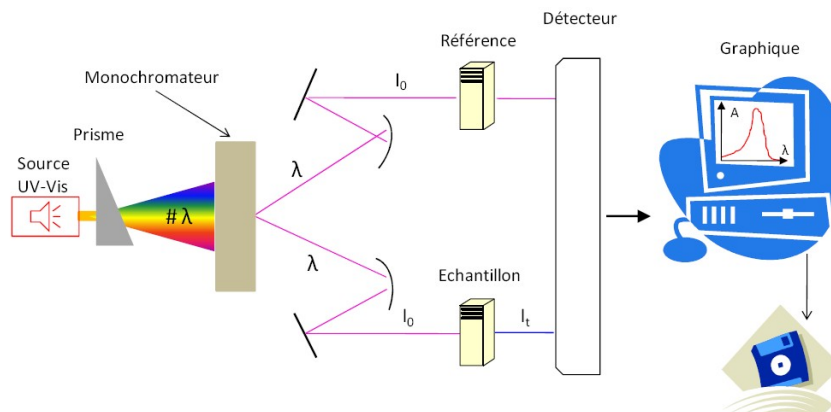


Figure 2.9 : Spectrophotomètre à double faisceau.

VI.3 Echantillonnage

Les échantillons à analyser sont présents dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). Mais, la plupart du temps, l'étude se fait en solution. Dans ce cas, les espèces de l'échantillon doivent être dissoutes dans un solvant convenablement choisi (eau, éthanol, hexane...).

Le solvant utilisé doit être transparent (ne pas absorber) dans la région spectrale examinée.

Par exemple, l'hexane peut être utilisé comme solvant pour des échantillons qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm.

La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve (voir figure).



Figure 2.10 : Différents formes de cuves ou cuvettes.

VI.4 Présentation des spectres UV-Visible

Un échantillon (liquide) à analyser est placé dans une cuve et soumis à un rayonnement monochromatique UV-vis de longueur d'onde λ soit fixe (pour avoir l'absorbance ou la transmittance à une longueur d'onde bien déterminée) ou variable (pour tracer un spectre). L'appareil compare alors les deux faisceaux d'intensités respectives I et I_0 et trace le spectre UV-vis : $y = f(x)$.

Un spectre d'absorption UV-vis est un graphique représentant en ordonnée (y) peut être l'absorbance A , la transmittance T , le coefficient d'absorption (d'extinction) molaire ϵ ou $\log \epsilon$; et en abscisses (x), la longueur d'onde λ (en nm) ou souvent le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (en cm^{-1}).

❖ Les spectres d'absorption ou de transmission peuvent contenir une ou plusieurs bandes d'absorption ou de transmission et chaque bande est caractérisée par : l'abscisse de son maximum : λ_{max} qui est une grandeur caractéristique du composé analysé ou l'absorbance sera au sa valeur maximale A_{max} . Elle peut donc permettre d'identifier l'espèce chimique en solution.

On dit que chaque transition électronique caractérisée par une bande d'absorption ($A_{\text{max}} \leftrightarrow \lambda_{\text{max}}$). Les spectres de transmission $T = f(\lambda)$ et d'absorption $A = f(\lambda)$ (appelé spectre d'absorbance) d'une même solution ont des allures inversées, comme le montrent les figures suivantes :

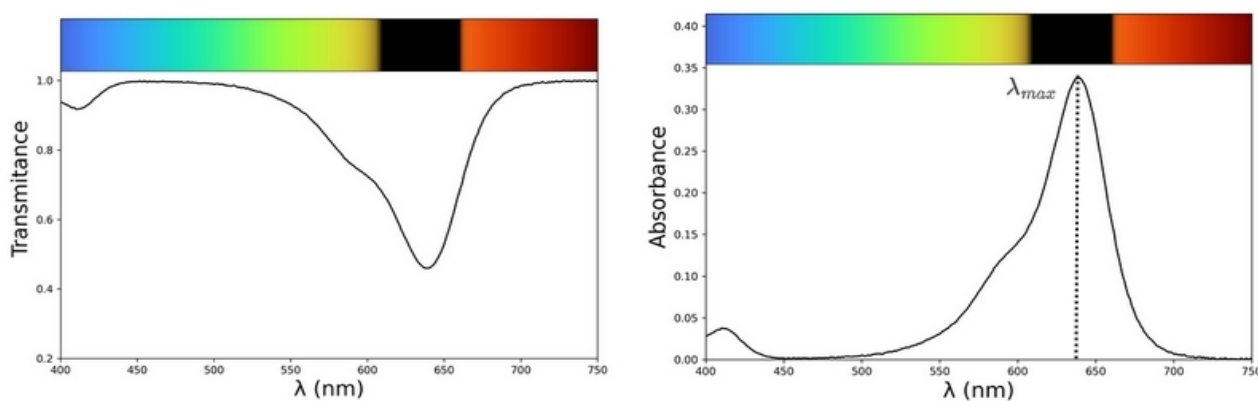


Figure 2.11 : Spectres d'absorption et de transmission.

VI.5 Perception des couleurs

- ✓ La couleur aperçue ou observée d'une solution est le complémentaire de la couleur absorbée (voir tableau ci-dessous).
- ✓ Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celle de radiation absorbée.
- ✓ Lorsqu'une espèce chimique absorbe plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.
- ✓ Une espèce incolore (comme l'eau distillée) absorbe hors du visible.

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée	Couleur complémentaire
650-780	rouge	bleu-vert
595-650	orange	bleu verdâtre
560-595	jaune-vert	violet
500-560	vert	rouge-violet
490-500	vert bleuâtre	rouge
480-490	bleu verdâtre	orange
435-480	bleu	jaune
380-435	violet	jaune-vert

- ✓ Dans le domaine du visible, la couleur des espèces est un premier indice sur leur longueur d'onde d'absorption : la solution apparaît colorée, cela signifie qu'elle absorbe la lumière de la couleur complémentaire, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée sur le **cercle chromatique**.
- ✓ Donc, d'une autre façon, le **cercle chromatique** c'est un moyen de trouver la couleur complémentaire (observée) qui est diamétralement opposée d'une couleur absorbée (voir la figure suivante).

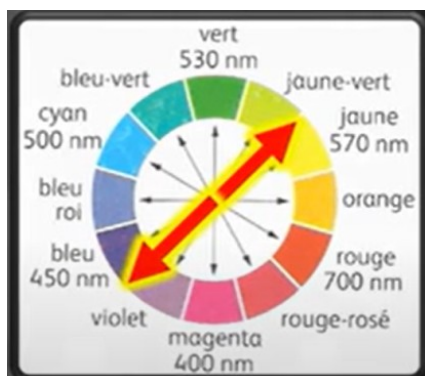


Figure 2.12 : Cercle chromatique.

Exemple :

Une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) présente une absorption maximale à une longueur d'onde entre 510 et 560 nm (absorbe dans le vert-jaune). Alors que selon le tableau de couleurs et le cercle chromatique, la couleur aperçue par l'œil est le complémentaire de ce qui est absorbé, c'est le violet. La figure suivante montre le processus :

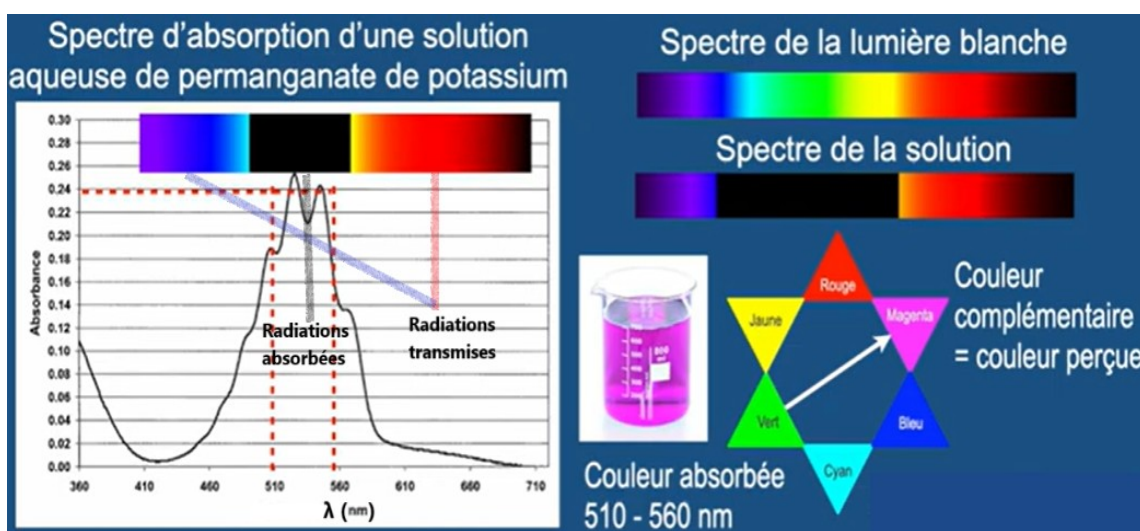


Figure 2.13 : Spectre d'absorption et chromaticité du permanganate de potassium ($KMnO_4$).

VII. Applications de la spectroscopie UV-Visible

VII.1 Analyse qualitative (structure)

Les spectres UV-Visible fournissent généralement moins d'informations sur la structure moléculaire des composés que les spectres IR et RMN. Néanmoins, ils peuvent être utilisés pour la confirmation ou l'identification de certaines structures grâce à des règles empiriques et à l'étude des longueurs d'onde maximales d'absorption ($\lambda_{\max}$).

En analyse des composés organiques, les spectres UV-Visible présentent souvent peu de bandes d'absorption, généralement peu caractéristiques. En effet, différents groupements chromophores peuvent absorber à des longueurs d'onde voisines en raison des effets liés à leur environnement chimique et à la conjugaison électronique.

La spectroscopie UV-Visible est particulièrement utile pour mettre en évidence la présence de systèmes conjugués, de doubles liaisons et de composés aromatiques, ainsi que pour étudier l'influence des groupements chromophores et auxochromes sur l'absorption moléculaire.

VII.2 Analyse quantitative (dosage)

VII.2.1 Définition et principe

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de **Beer-Lambert** ($A = \epsilon.C.l$).

La concentration d'un analyte peut être déterminée par la mesure de son absorbance. Deux cas sont envisageables :

- ✓ L'analyte à étudier absorbe dans le domaine UV-vis.
- ✓ L'analyte à étudier n'absorbe pas dans le domaine UV-vis. Dans ce cas, on peut le faire réagir avec un réactif chromophore pour former un produit absorbant.

L'analyse quantitative UV-Visible est généralement réalisée par :

- mesure directe de l'absorbance ;
- dosage par étalonnage à l'aide d'une courbe d'étalonnage ;
- dosage colorimétrique.

Cette technique est largement utilisée dans plusieurs domaines tels que : l'analyse pharmaceutique ; l'analyse environnementale ; les analyses biologiques et médicales ; et le contrôle de qualité industriel.

Exemples :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament.
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique.
- Dosage du benzène dans le cyclohexane.

- Détermination de la concentration des protéines et des acides nucléiques.
- Analyse des colorants alimentaires et des polluants organiques.

VII.2.2 Types de dosage

Un dosage est une technique qui permet de déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique dissoute dans une solution. Il existe plusieurs méthodes pour doser une espèce en solution, les deux méthodes les plus utilisées sont :

A. Dosage par titrage : consiste à réaliser une réaction chimique entre une espèce à doser (réactif titré) et un réactif titrant de concentration connue. Grâce à une burette graduée, on introduit progressivement le réactif titrant jusqu'à ce que le réactif titré soit totalement consommé. Le volume de réactif titrant versé à l'équivalence permet de déterminer la quantité et la concentration du réactif titré présent initialement.

B. Dosage par étalonnage : consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution en comparant une grandeur physique caractéristique de la solution (ex : absorbance) avec la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons (solution de concentration connue). La détermination de la concentration se fait par lecture graphique sur une courbe d'étalonnage.

◆ Courbe d'étalonnage

Le dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une solution en mesurant son absorbance. La loi de Beer-Lambert $A_\lambda = \epsilon_\lambda l C$ nous montre que l'absorbance A_λ est proportionnelle à la concentration C .

En mesurant l'absorbance de solutions de concentration croissante (gamme d'étalonnage), on peut donc tracer la droite d'étalonnage $A = f(C)$ (voir figure ci-dessous).

Pour une précision maximale on doit travailler à la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ pour laquelle l'absorbance $A_{\max}$ sera maximale et donc réaliser au préalable le spectre d'absorption.

Pour déterminer la concentration inconnue C_x d'une solution contenant les mêmes espèces colorées, il suffit alors de mesurer son absorbance A_x et de reporter la valeur sur la droite pour en déduire la concentration C_x .

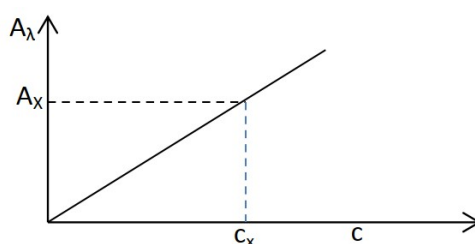


Figure 2.14 : Courbe d'étalonnage : Détermination d'une concentration inconnue par la loi de Beer-Lambert.

Exercices corrigés

Exercice 1 :

1) Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($C = 1.28.10^{-4}$ M) a une transmittance de 0.5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

a) Calculer le coefficient d'extinction molaire du permanganate pour cette longueur d'onde.

b) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution.

2) On dispose d'une solution mère de sulfate de cuivre à 1 mol.L^{-1} . On en réalise diverses dilutions dont on mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe $A = f(C)$ pour une solution de sulfate de cuivre. La largeur de la cuve est de 1cm. On obtient le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	0,20	0,10	0,050	0,020	0,010	0,0050
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

a) Faire un schéma du principe d'absorption UV-Visible.

b) Pourquoi a-t-on choisi de travailler à cette longueur d'onde (655 nm) ?

c) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

d) Déterminer le coefficient d'absorption molaire dans ces conditions.

e) Quelle est la concentration d'une solution de sulfate de cuivre dont l'absorbance $A = 0.2$?

Exercice 2 :

1) Quelles sont toutes les transitions électroniques possibles pour les molécules suivantes :

Méthane (CH_4), Chlorométhane (CH_3Cl), méthanal (CH_2O).

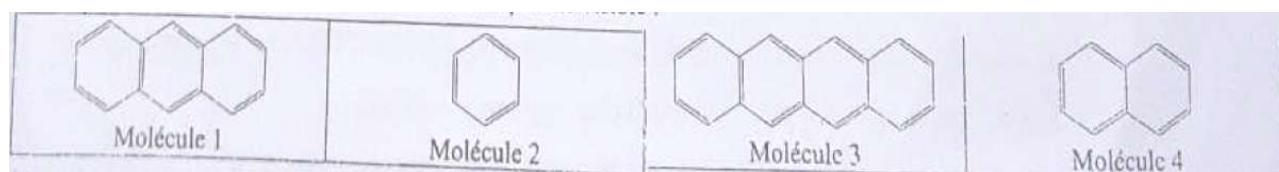
2) Le spectre UV de l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) présente deux bandes d'absorption à :

$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 15 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\lambda_{\text{max}} = 200 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

a) Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

b) Quelle est la plus intense ?

3) les molécules suivantes absorbent dans l'UV et visible :



Leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ont pour valeurs classées dans l'ordre croissant suivant :

λ_{max} (nm)	215	314	380	480
-----------------------------	-----	-----	-----	-----

- a) Attribuer à chaque molécule sa valeur de $\lambda_{\max}$. Justifier.
b) L'une de ces molécules absorbe dans le domaine visible.

- Quelle est cette molécule ?
- Dans quelle zone de couleur absorbe-t-elle ?
- Quelle est sa couleur ?

Correction d'exercice 1:

- 1) a) Calcule le coefficient d'absorption molaire ϵ du permanganate :

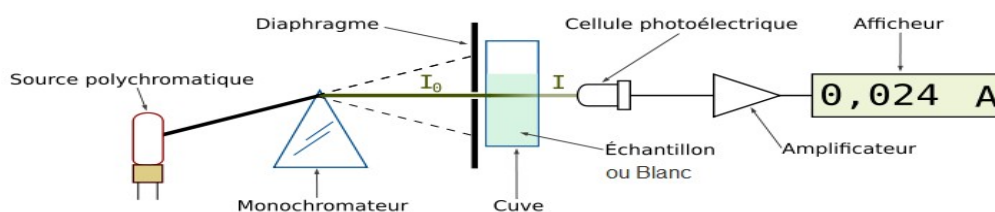
$$T = 10^{-A} \leftrightarrow A = -\log T = -\log 0.5 = -(-0.30) \Rightarrow A = 0.3$$

On applique la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot C$, avec : $l = 10 \text{ mm} = 1 \text{ cm}$ et $C = 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $= 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Donc on trouve :

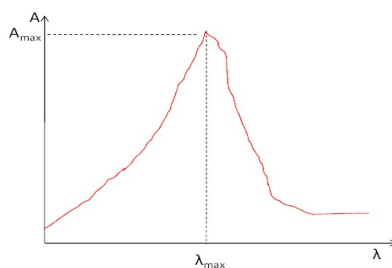
$$\epsilon = \frac{A}{l \times C} = \frac{0.3}{1 \text{ cm} \times 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ M}} \Rightarrow \epsilon = 2343.7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- b) $A = 0.6$ et $T = 0.25$.

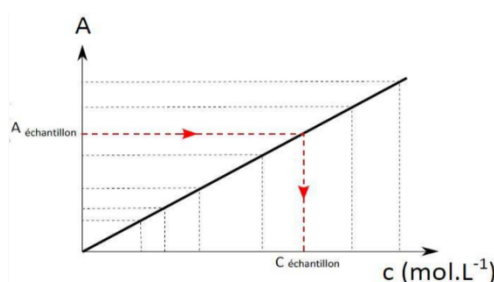
- 2) a) Le schéma du principe d'absorption UV-visible:



- b) On choisit la longueur d'onde (655 nm) **correspondant au maximum d'absorption** afin d'avoir la meilleure sensibilité de mesure, car le coefficient d'absorption molaire ϵ est maximal à cette longueur d'onde.



- c) On trace la **courbe d'étalonnage** $A = f(C)$, on obtient une **droite** qui passe par l'origine, donc la **loi de Beer Lambert** est vérifiée.



d) A partir de la courbe (la pente), on trouve $\epsilon = \frac{\text{tag } \alpha}{l} = 3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

e) A partir de la courbe, on trouve pour $A = 0.2 \rightarrow C = 0.067 \text{ M}$.

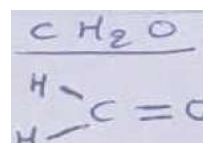
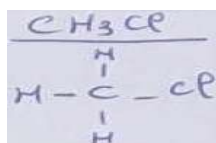
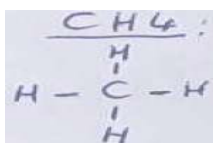
Correction Exercice 2 :

1) Les transitions sont :

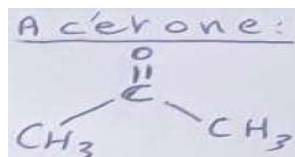
$\text{CH}_4 : \sigma \rightarrow \sigma^*$

$\text{CH}_3\text{Cl} : \sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$

$\text{CH}_2\text{O} : \sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$



2) formule semi-détaillée de l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) :



a) $\lambda = 280 \text{ nm} : n \rightarrow \pi^*$

$\lambda = 200 \text{ nm} : \pi \rightarrow \pi^*$

b) La transition la plus intense est $\pi \rightarrow \pi^*$

3) a) Attribuer à chaque molécule sa valeur de λ_{max} :

Molécule	2	4	1	3
Structure				
λ_{max} (nm)	215	314	380	480

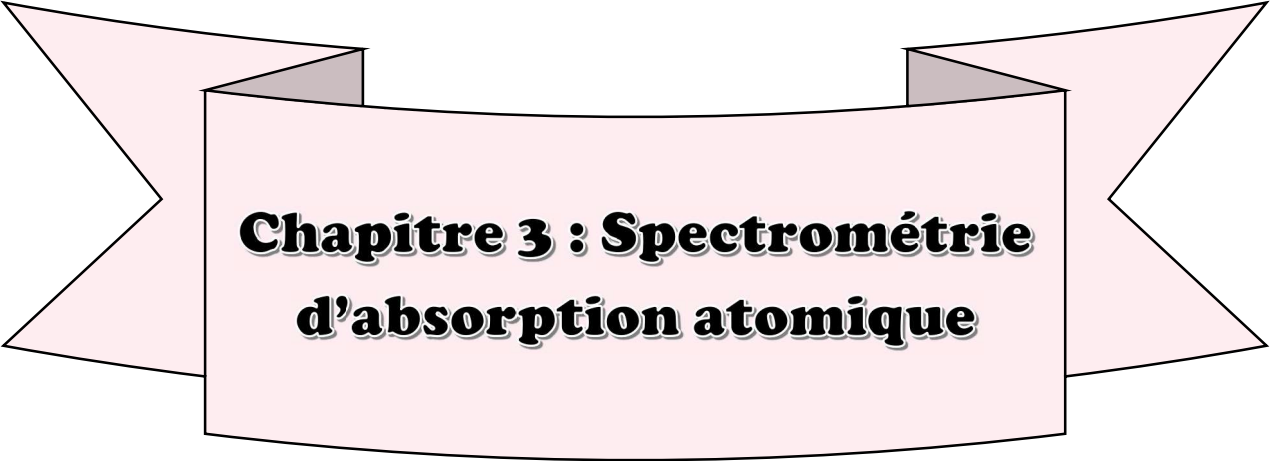
Justification :

Plus le nombre de conjugaison (présence de liaisons simples et doublets ($\text{C}=\text{C}$) et cycles) augmente, plus λ_{max} augmente : **Effet Bathochrome**.

b) - La molécule qui absorbe dans le visible [400-800nm], c'est la **molécule 3**.

- $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm} \Rightarrow$ la molécule absorbe dans le **bleu verdâtre**.

- La couleur observée de cette molécule (3) c'est la couleur complémentaire de bleu verdâtre, qui est l'orange (voir le tableau de couleur dans le cours).



Chapitre 3 : Spectrométrie d'absorption atomique

I. Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955).

La détermination précise des éléments chimiques, en particulier des métaux, constitue un enjeu majeur dans de nombreux domaines tels que l'environnement, l'industrie, l'agroalimentaire et la médecine. Parmi les techniques analytiques utilisées à cet effet, la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) occupe une place essentielle en raison de sa sensibilité et de sa sélectivité élevées.

Cette technique repose sur un principe fondamental : les atomes libres, à l'état gazeux, sont capables d'absorber un rayonnement lumineux à des longueurs d'onde spécifiques correspondant à leurs transitions électroniques. Ainsi, la mesure de l'absorbance permet de relier l'intensité de la lumière absorbée à la concentration de l'élément étudié, généralement selon la loi de Beer-Lambert. Contrairement à la spectrophotométrie UV-Visible qui concerne principalement des molécules en solution, la SAA nécessite une étape préalable d'atomisation, réalisée à l'aide d'une flamme ou d'un four graphite, afin de transformer l'échantillon en atomes libres. Cette spécificité confère à la méthode une grande précision pour l'analyse des éléments métalliques, même à de très faibles concentrations.

Dans ce chapitre, nous aborderons les principes théoriques de la SAA, les éléments constitutifs de l'instrumentation, les caractéristiques des systèmes d'atomisation, ainsi que les principales sources d'interférences et leurs solutions. Enfin, nous mettrons en évidence les différentes applications de cette technique dans des domaines variés.

I. Principe et théorie

II.1 Définition

La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique d'analyse quantitative qui permet de déterminer la concentration des éléments métalliques (comme Fe, Cu, Zn, Pb...) dans un échantillon. Elle est très utilisée pour détecter des traces de métaux (même à très faible concentration).

Après avoir défini la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) comme une technique permettant de doser les métaux avec une grande sensibilité, il est essentiel de comprendre que cette méthode repose sur une condition fondamentale : les éléments à analyser doivent être sous forme d'atomes libres à l'état gazeux. Or, dans un échantillon réel, ces éléments sont généralement présents sous forme de molécules ou d'ions. Il est donc nécessaire de les transformer en atomes isolés avant toute mesure. Cette étape clé du processus analytique est appelée atomisation.

II.2 L'atomisation

L'atomisation est une étape fondamentale en spectrophotométrie d'absorption atomique, car elle permet de transformer les éléments présents dans l'échantillon en **atomes libres à l'état gazeux**, condition indispensable pour qu'ils puissent absorber le rayonnement lumineux.

En effet, dans un échantillon réel, les métaux se trouvent généralement sous forme de composés chimiques (molécules ou ions) et non sous forme d'atomes isolés. L'atomisation consiste donc à **casser les liaisons chimiques** afin de libérer ces atomes.

Ce processus se déroule en plusieurs étapes successives : la **nébulisation** de l'échantillon en fines gouttelettes (l'échantillon liquide est transformé en fine brume (aérosol)) ; la **désolvation** par évaporation du solvant (souvent l'eau) et il reste des particules solides ; la **vaporisation** des résidus solides (ils deviennent gaz) ; puis la **dissociation (atomisation)** où les molécules se cassent et forment d'un nuage d'atomes (gaz des atomes libres), capable d'absorber la lumière.

Cette transformation est réalisée grâce à des sources de chaleur telles qu'une **flamme** ou un **four graphite**. La qualité de l'atomisation est un facteur déterminant pour la précision de l'analyse, car elle conditionne directement le nombre d'atomes disponibles pour absorber la lumière.

Le principe de l'atomisation est représenté par la figure suivante.

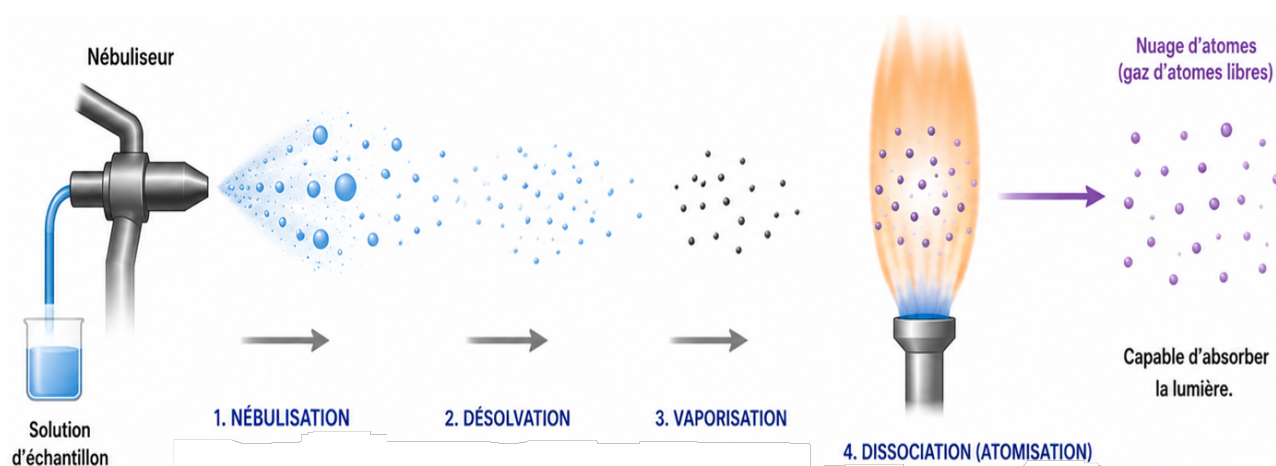


Figure 3.1 : Principe de l'atomisation dans SAA.

L'efficacité de l'atomisation dépend de plusieurs facteurs expérimentaux qui influencent directement la formation des atomes libres et, par conséquent, la précision des résultats en SAA.

Parmi les plus importants :

- **La température** qui joue un rôle essentiel, car une température insuffisante empêche la dissociation complète des composés, tandis qu'une température trop élevée peut provoquer l'ionisation des atomes.
- **Le type de flamme** (air-acétylène ou protoxyde d'azote-acétylène) ou les conditions du four graphite déterminent également la qualité de l'atomisation.

- **La nature de l'échantillon** (viscosité, concentration, composition chimique) peut affecter la nébulisation et la vaporisation.
- **La présence d'interférences chimiques** peut entraîner la formation de composés stables difficiles à dissocier.
- **Les paramètres instrumentaux**, comme le débit des gaz ou la position du brûleur, influencent la stabilité de la flamme et la quantité d'atomes formés.

Ainsi, une bonne maîtrise de ces facteurs est indispensable pour obtenir une atomisation efficace et des résultats analytiques fiables.

II.3 Interaction lumière – atomes

Lorsqu'un faisceau de rayonnement **monochromatique** (une seule longueur d'onde) traverse un nuage d'atomes libres à l'état gazeux, une interaction se produit entre la lumière et les électrons des atomes. Chaque atome possède des **niveaux d'énergie bien définis et quantifiés**, propres à sa structure électronique.

Ainsi, un atome ne peut absorber un photon que si l'énergie de ce photon correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. Cette condition explique pourquoi chaque élément absorbe une longueur d'onde spécifique, ce qui constitue une véritable "signature" spectrale.

Lors de cette interaction, un électron initialement situé au niveau fondamental (E_0) absorbe l'énergie du photon et passe vers un niveau excité (E_1). Ce phénomène est appelé transition électronique : $E_0 \rightarrow E_1$

On peut également exprimer cette condition énergétique par la relation :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \text{ où :}$$

h : la constante de Planck.

ν : la fréquence du rayonnement.

Cela signifie que : seule une énergie bien précise peut être absorbée → donc seule une longueur d'onde spécifique est absorbée.

Après un temps très court, l'électron revient généralement à son état fondamental en libérant de l'énergie, mais en SAA, on s'intéresse principalement à la quantité de lumière absorbée lors de l'excitation.

Les schémas suivants résument le processus d'interaction lumière-atomes et la transition électronique correspondante.

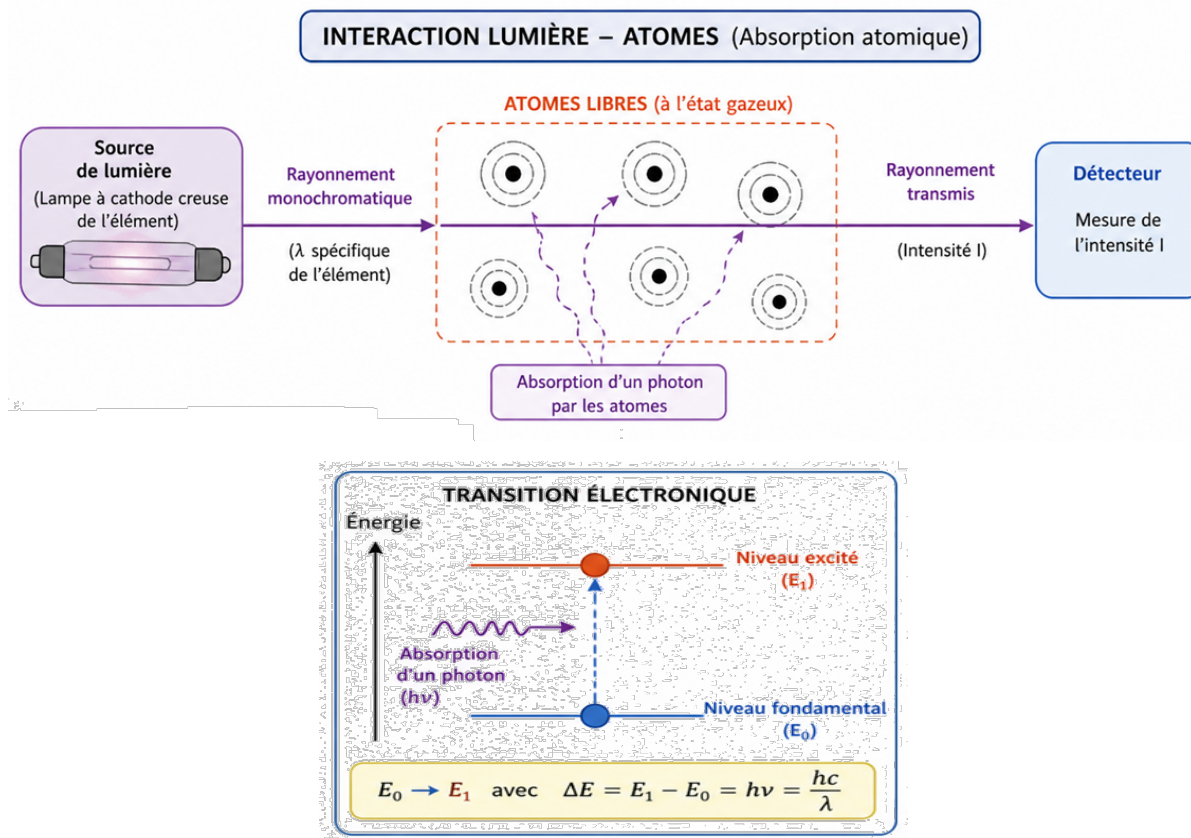


Figure 3.2 : Processus d'interaction lumière-atomes et la transition électronique correspondante. Plus le nombre d'atomes présents est élevé, plus l'absorption est importante, ce qui permet de relier l'absorbance à la concentration de l'élément (**loi de Beer-Lambert**).

II.4 Loi de Beer et Lambert

La loi de Beer-Lambert établit une relation entre l'absorbance d'une solution et la concentration de l'espèce absorbante. Elle stipule que, pour un rayonnement monochromatique et dans des conditions expérimentales appropriées, l'absorbance est proportionnelle à la concentration :

$$A = \varepsilon l C \quad \text{où :}$$

A : absorbance (sans unité).

l : la longueur du trajet optique (en cm).

C : la concentration (en mol. L⁻¹).

ε : le coefficient d'absorption (d'extinction) molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹).

❖ Conditions de validité de loi de Beer-Lambert

La loi de Loi de Beer-Lambert en SSA est valable uniquement si :

- ✓ Les atomes sont libres.
- ✓ La lumière est monochromatique.
- ✓ Il n'y a pas d'interférences chimiques, physiques ou spectrales.

- ✓ La concentration reste dans la zone linéaire.

II.5 Répartition des atomes : loi de Boltzmann

Dans la SAA (et surtout en émission de flamme), les atomes ne sont pas tous dans le même état énergétique :

- ✓ État fondamental : état le plus stable.
- ✓ État excité : état d'énergie plus élevée.

Sous l'effet de la température (flamme ou four graphite), une petite fraction des atomes passe à l'état excité.

La répartition des atomes entre les deux états est donnée par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \text{Avec :}$$

N^* : nombre d'atomes à l'état excité.

N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental.

g^* et g_0 : dégénérescences (nombre de niveaux énergétiques possibles).

g^* : état excité.

g_0 : état fondamental.

Souvent on considère : $\frac{g^*}{g_0} \approx 1$

ΔE : différence d'énergie entre les deux niveaux (en J).

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$: constante de Boltzmann.

T : température absolue (en Kelvin).

Donc : La loi de Boltzmann décrit la répartition des atomes entre l'état fondamental et l'état excité dans une population atomique. Elle montre que seule une petite fraction des atomes est excitée à une température donnée, ce qui influence directement la sensibilité des techniques de spectrométrie atomique.

Remarque :

La différence globale entre les deux spectroscopies suivants est :

SAA = technique spécifique et sensible.

UV-Visible = technique simple et polyvalente.

Le tableau suivant regroupe les différentes différences entre les deux techniques :

Critère	SAA	UV-Visible
Espèces analysées	Atomes libres (métaux)	Molécules / ions
État de l'échantillon	Gaz (flamme ou four)	Solution (cuvette)
Type de transition	Électronique atomique ($E_0 \rightarrow E_1$)	Électronique moléculaire ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ...)
Type de spectre	Raies fines	Bandes larges
Source lumineuse	Lampe spécifique (cathode creuse)	Source continue
Sélectivité	Très élevée	Moyenne
Sensibilité	Très élevée (traces)	Moyenne
Préparation	Complexe (atomisation)	Simple
Applications	Métaux (Pb, Fe, Zn...)	Composés organiques, colorés

III. Instrumentation

L'étude de l'absorption atomique nécessite l'utilisation d'un appareil appelé **spectrophotomètre d'absorption atomique**. La photo ci-dessous illustre la vue générale du dispositif expérimental et de l'installation d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) en laboratoire.



Figure 3.3 : Vue générale du dispositif expérimental et de l'installation d'un SAA.

Il est constitué de 5 éléments, comme suit :

III.1 Source de rayonnement (lampe à cathode creuse)

La source de rayonnement est généralement une lampe à cathode creuse. Elle émet une lumière très spécifique à l'élément analysé (par exemple Fe, Cu, Zn). Cette lumière est constituée de raies très fines et bien définies, ce qui permet une excellente sélectivité. La cathode contient l'élément à

analyser et, sous décharge électrique, elle produit un rayonnement caractéristique indispensable à la mesure.

Nature de la lumière en SAA :

- ✓ La lumière utilisée est monochromatique (une seule longueur d'onde λ).
- ✓ Elle est spécifique à chaque élément (correspond à une transition électronique).
- ✓ Elle appartient au domaine UV ou visible.
- ✓ Elle est constituée de raies fines (spectre de raie ou discontinu).
- ✓ Elle est produite par une lampe à cathode creuse (HCL).

Les figures ci-dessous illustrent la lampe à cathode creuse :

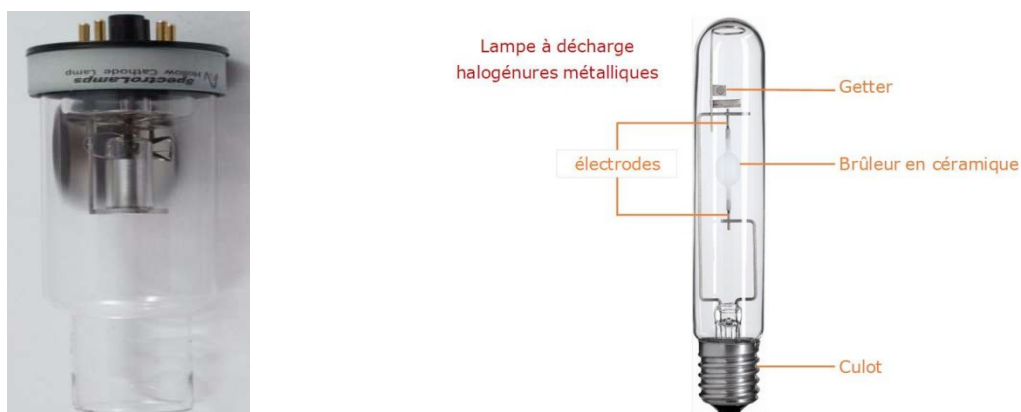


Figure 3.4 : Lampe à cathode creuse.

Le tableau suivant regroupe les principales différences entre les sources SSA et UV-Visible :

Critère	HCL (SAA)	Lampe UV-Visible
Type de lumière	Raies fines	Spectre continu
Longueur d'onde	Spécifique	Multiple
Sélectivité	Très élevée	Faible
Source	Cathode creuse	Deutérium / Tungstène
Utilisation	SAA	UV-Visible

III.2 Système de nébulisation (nébuliseur + chambre de spray)

L'échantillon liquide est introduit dans un nébuliseur, qui le transforme en un fin brouillard (aérosol). Seules les plus petites gouttelettes sont transportées vers la flamme. Ce système assure une introduction régulière et efficace de l'échantillon, condition essentielle pour obtenir un signal stable et reproductible.

III.3 Système d'atomisation (flamme ou four graphite)

Dans cette étape, l'aérosol est envoyé dans une flamme air-acétylène ou dans un four graphite. La chaleur détruit les molécules et libère des atomes à l'état fondamental, qui sont les espèces

responsables de l'absorption. Le four graphite est utilisé pour les très faibles concentrations car il offre une meilleure sensibilité.

III.4 Système optique (monochromateur)

Le monochromateur sert à isoler une seule longueur d'onde correspondant à l'élément étudié. Il élimine toutes les autres radiations parasites grâce à un réseau de diffraction ou un prisme. Cela garantit que seule la lumière utile atteint le détecteur.

III.5 Détecteur et système de lecture

Le détecteur, souvent un photomultiplicateur, mesure l'intensité de la lumière transmise après absorption par les atomes. Il transforme le signal lumineux en signal électrique. Ce signal est ensuite amplifié et converti en absorbance, directement liée à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Le schéma global de l'instrumentation SSA est le suivant :

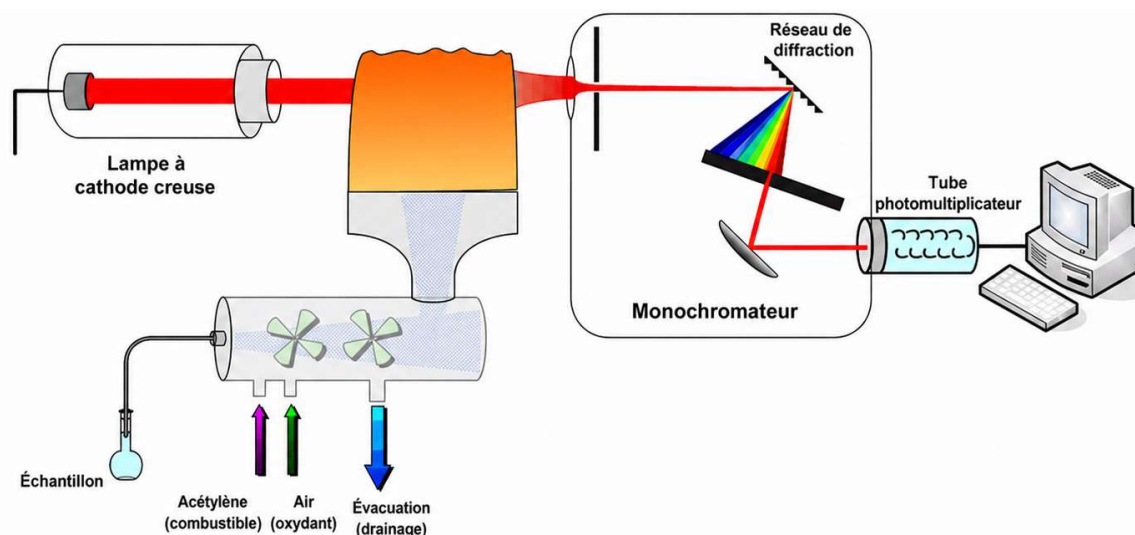


Figure 3.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) à flamme.

IV. Caractéristiques d'une flamme

IV.1 Définition de la flamme dans la SSA

La flamme est un mélange gazeux en combustion contrôlée (généralement air-acétylène ou N_2O -acétylène) qui fournit l'énergie nécessaire pour désolvater, vaporiser puis atomiser l'échantillon, c'est-à-dire transformer les espèces chimiques en atomes libres à l'état fondamental, capables d'absorber le rayonnement lumineux de la lampe analytique.

IV.2 Rôle de la flamme en SSA

IV.2.1 Désolvatation

Lors de la désolvatation, l'échantillon introduit dans la flamme (sous forme de fines gouttelettes) subit un chauffage rapide qui provoque l'évaporation du solvant (eau, acide...). Cette étape élimine tout le liquide et laisse derrière elle un résidu solide très fin contenant les sels ou composés dissous.

Elle est essentielle car elle prépare la matière à subir les transformations thermiques suivantes dans la Spectroscopie d'absorption atomique.

IV.2.2 Vaporisation

Après la désolvatation, le résidu solide est soumis à une température plus élevée dans la flamme, ce qui entraîne sa vaporisation. Le solide passe alors à l'état gazeux, souvent sous forme de molécules ou de fragments moléculaires. Durant cette étape, certaines liaisons chimiques commencent à se rompre, ce qui facilite la transformation ultérieure en atomes libres.

IV.2.3 Atomisation

L'atomisation est l'étape la plus importante. Sous l'effet de la température élevée de la flamme, les molécules gazeuses se dissocient complètement pour former des atomes libres neutres, principalement à l'état fondamental. Ce sont précisément ces atomes qui sont capables d'absorber une longueur d'onde spécifique, ce qui permet la mesure en SSA. La qualité de cette étape conditionne directement la sensibilité et la précision de l'analyse.

IV.3 Température de la flamme

La température de la flamme en Spectroscopie d'absorption atomique est un paramètre essentiel qui doit être soigneusement contrôlé.

Elle doit être suffisamment élevée pour assurer une bonne atomisation des éléments, c'est-à-dire pour transformer complètement les espèces chimiques en atomes libres.

Cependant, une température trop élevée peut provoquer une ionisation excessive des atomes (formation d'ions au lieu d'atomes neutres), ce qui diminue le nombre d'atomes capables d'absorber la lumière et fausse les résultats. Ainsi, il est nécessaire de trouver un compromis optimal.

En pratique, une flamme **air/acétylène** atteint environ **2000 à 2300 °C**, adaptée à la plupart des éléments, tandis qu'une flamme protoxyde **d'azote/acétylène (N₂O/acétylène)** peut atteindre **2600 à 3000 °C**, utilisée pour les éléments plus difficiles à atomiser.

IV.4 Structure de la flamme

IV.4.1 Cône interne (zone primaire)

Le cône interne correspond à la région la plus proche du brûleur dans la Spectroscopie d'absorption atomique. Dans cette zone, la combustion est incomplète en raison d'un manque d'oxygène, ce qui crée un milieu riche en combustible. La température y est relativement modérée et on y trouve encore des gaz non brûlés, des particules solides et des molécules partiellement décomposées. Par conséquent, l'atomisation y est peu efficace, ce qui rend cette zone généralement inadaptée pour la mesure.

IV.4.2 Zone intermédiaire (zone analytique)

La zone intermédiaire, située juste au-dessus du cône interne, est la plus importante pour l'analyse. Elle présente un équilibre optimal entre le combustible et l'oxydant, ce qui permet une combustion plus complète et une température élevée et stable. Ces conditions favorisent la dissociation des molécules et la formation d'un grand nombre d'atomes libres à l'état fondamental. C'est dans cette zone que le faisceau lumineux est généralement dirigé, car elle offre les meilleures conditions pour obtenir un signal d'absorption fiable et précis.

IV.4.3 Zone externe (zone secondaire)

La zone externe est la partie la plus éloignée du brûleur et elle est en contact direct avec l'air ambiant. Elle se caractérise par un excès d'oxygène, ce qui crée un milieu fortement oxydant. Bien que la température reste élevée, les atomes libres formés précédemment peuvent s'y recombinaison pour former des oxydes ou d'autres composés. Cette transformation réduit le nombre d'atomes disponibles pour l'absorption, ce qui rend cette zone défavorable à la mesure en spectroscopie d'absorption atomique.

Donc on dit que, la flamme est divisée en plusieurs zones, mais seule la zone intermédiaire est idéale pour produire des atomes libres stables et assurer une mesure précise en SSA.

La figure suivante représente la structure de la flamme.

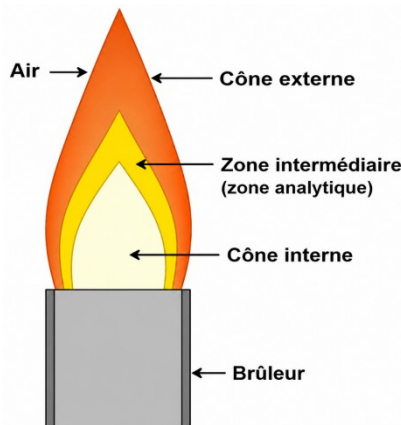


Figure 3.6 : Structure de la flamme.

IV.5 Stabilité de la flamme et influence sur les résultats

Dans la Spectroscopie d'absorption atomique, la stabilité de la flamme est un facteur essentiel car elle conditionne directement la qualité des mesures analytiques.

- ✓ Une flamme idéale doit être stable, c'est-à-dire sans fluctuations visibles, afin de garantir un signal constant.
- ✓ Elle doit aussi être homogène, avec une répartition uniforme de la température et des espèces chimiques dans toute la zone d'analyse.

- ✓ De plus, elle doit être continue, sans interruption dans la combustion, et sans bruit (pas de turbulences ni de crépitements), ce qui traduit une combustion régulière et bien contrôlée. Toute instabilité de la flamme entraîne des variations dans le nombre d'atomes libres formés, ce qui provoque des fluctuations du signal d'absorption et donc des erreurs dans les résultats.

Cette stabilité a une influence directe sur les performances analytiques :

- ✓ Une flamme bien réglée améliore la sensibilité, en permettant la formation d'un maximum d'atomes libres détectables.
- ✓ Elle augmente aussi la précision, car les mesures deviennent reproductibles et fiables.
- ✓ De plus, elle permet d'abaisser la limite de détection, rendant possible la mesure de très faibles concentrations.
- ✓ Enfin, une flamme stable limite les interférences chimiques, en assurant des conditions constantes qui évitent la formation de composés parasites ou la recombinaison des atomes. Ainsi, la maîtrise de la stabilité de la flamme est indispensable pour obtenir des résultats exacts et reproductibles en SSA.

V. Four d'atomisation (four graphite)

V.1 Principe général du four graphite

Le four graphite est un dispositif utilisé en spectrométrie d'absorption atomique pour transformer une très petite quantité d'échantillon en atomes libres. Il fonctionne comme un micro-four électrique : un tube en graphite est chauffé par un courant électrique intense, ce qui permet d'atteindre des températures très élevées. Ce chauffage progressif permet d'éliminer le solvant, de détruire les matières organiques et finalement de libérer les atomes de l'élément à analyser dans la phase gazeuse.

Les composés du four de graphite sont illustrés dans la figure ci-dessous. Tel que :

1. Le système d'atomisation (Le cœur du dispositif)

A. Tube en graphite (chambre d'atomisation) : C'est l'élément central où est déposé l'échantillon. Il subit une montée en température extrême par effet Joule pour sécher, minéraliser puis atomiser l'analyte (le transformer en atomes libres).

B. Électrode en graphite (connexion électrique) : Elle assure le contact électrique pour acheminer le fort courant nécessaire au chauffage rapide et à haute température du tube.

C. Support du tube en graphite : Il maintient solidement le tube en place tout en garantissant un alignement géométrique parfait avec le faisceau optique et les connexions électriques.

2. Le système optique (Entrée et sortie de la lumière)

A. Fenêtre d'entrée du faisceau lumineux : Laisse entrer la lumière émise par la source (la lampe à cathode creuse) à l'intérieur de la chambre d'atomisation.

B. Fenêtre de sortie du faisceau lumineux : Laisse ressortir la lumière (partiellement absorbée par les atomes) vers le monochromateur et le détecteur.

Remarque : Ces fenêtres protègent également l'optique extérieure de la chaleur et des vapeurs.

3. Les fluides et la sécurité (Gaz et refroidissement)

A. Arrivée du gaz inerte (argon) : Introduit un flux d'argon pour chasser l'oxygène de l'air. Cela empêche la combustion instantanée du tube en graphite chaud et élimine les fumées de la matrice pendant le cycle de chauffage.

B. Système de refroidissement (circulation d'eau) : Assure une circulation d'eau continue pour refroidir rapidement le bloc métallique entourant le four après chaque analyse, permettant d'enchaîner rapidement les mesures de sécurité.

4. L'injection et le maintien mécanique

A. Injecteur automatique de l'échantillon : Bras automatisé (passeur) qui dépose un volume micrométrique ultra-précis de solution directement à l'intérieur du tube en graphite via un petit orifice.

B. Base de support et alignement : Structure mécanique rigide qui permet de stabiliser l'ensemble du bloc de chauffage et de l'ajuster précisément sur le trajet optique de l'appareil de SAA.

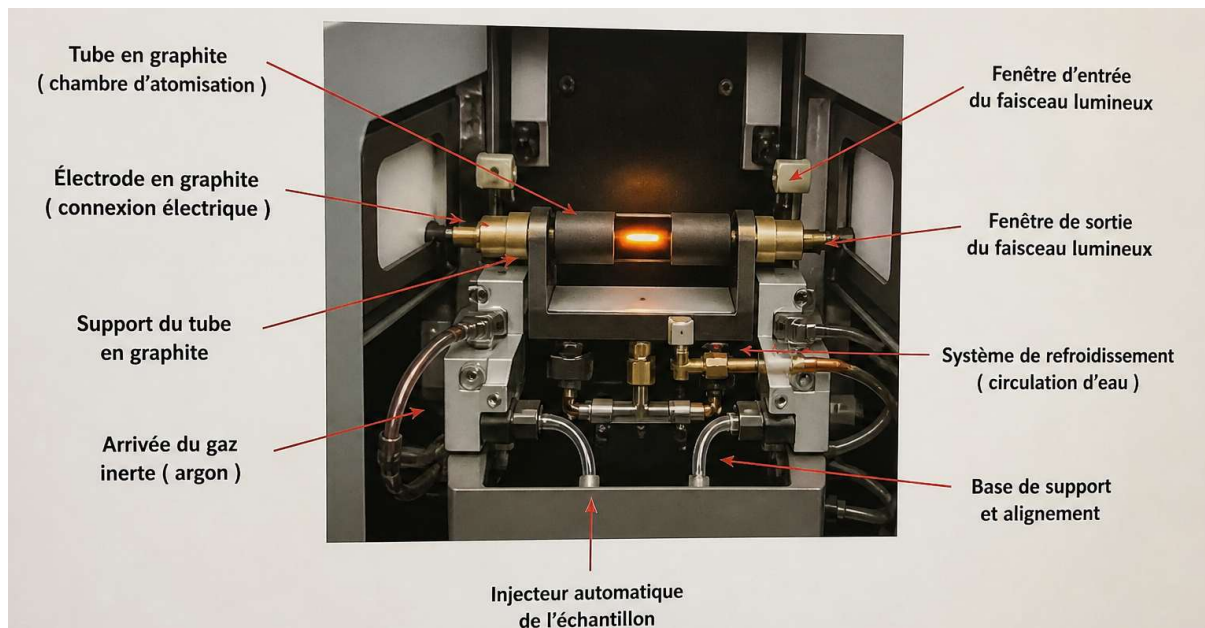


Figure 3.7 : Les composés du four de graphite.

V.2 Étapes du cycle d'atomisation

Le fonctionnement du four graphite se fait selon un programme thermique précis en plusieurs étapes successives.

D'abord, l'étape de **séchage** permet d'éliminer l'eau ou le solvant en chauffant doucement l'échantillon.

Ensuite, lors de la **pyrolyse**, la température augmente afin de détruire les substances organiques et réduire les interférences.

Puis vient l'étape d'**atomisation**, où la température devient très élevée et permet la formation d'atomes libres détectés par le spectromètre.

Enfin, une étape de **nettoyage** est réalisée pour éliminer les résidus et préparer le tube pour une nouvelle analyse.

V.3 Fonctionnement du tube en graphite

Le tube en graphite est la pièce centrale du système. Il est conducteur, ce qui permet le passage d'un courant électrique responsable de son chauffage rapide et contrôlé. L'échantillon, introduit en très petite quantité, est déposé directement dans ce tube. Sous l'effet de la température élevée, il subit les transformations physiques et chimiques nécessaires jusqu'à la formation d'atomes libres. Le graphite est choisi car il résiste à des températures extrêmes et assure une bonne stabilité pendant l'analyse.

V.4 Rôle dans la spectrométrie d'absorption atomique

Dans la SAA, le four graphite joue un rôle essentiel pour analyser des concentrations extrêmement faibles. Il permet d'augmenter considérablement la sensibilité de la méthode, bien plus que la flamme classique. Grâce à lui, il est possible de travailler avec des volumes très faibles d'échantillon tout en obtenant des résultats précis. C'est pourquoi il est particulièrement utilisé pour les analyses de traces et ultra-traces dans les domaines environnemental, médical ou industriel.

V.5 Relations quantitatives en four graphite

En spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite, le signal mesuré (aire ou absorbance) est directement proportionnel à la masse de l'élément analysé : **$A \propto m$**

A = signal analytique. C'est la réponse mesurée par l'appareil :

aire du pic d'absorption (le plus fréquent en four graphite) ou absorbance intégrée.

Elle est exprimée en unités arbitraires (u.a.)

Elle représente : la quantité de lumière absorbée par les atomes ; donc indirectement la quantité d'atomes présents.

m = masse de l'élément analysé. C'est la quantité réelle de l'élément (ex : Pb, Cd, K...) dans la prise d'essai.

Elle peut être exprimée en : grammes (g) ou microgrammes (μg).

Elle correspond à : la masse introduite dans le four graphite, après atomisation complète.

$$\text{Donc : } \frac{A_1}{A_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

A₁ : signal mesuré pour échantillon inconnu (ex : paprika, sang...)

A₂ : signal mesuré pour étalon connu (solution standard)

Un étalon : est une solution (ou substance) de concentration parfaitement connue, utilisée comme référence pour comparer ou déterminer la concentration d'un échantillon inconnu.

$m_1 = m_{\text{élément}}$: masse de l'élément recherché dans l'échantillon inconnu.

m_2 : masse du même élément dans l'étalon. Elle est généralement calculée à partir de $C \times V$

A) Calcul de la masse de l'étalon

$m = m_{\text{étalon}} = C \times V$ avec :

m : masse de l'élément dans la solution (g).

C : concentration de l'étalon (g/L ou mg/L). Correspond à la quantité d'élément dissous dans 1 litre.

V : volume de la solution qui contient l'élément analysé (L ou μL).

En résumé :

$A \rightarrow$ ce que l'appareil mesure (réponse optique).

$m \rightarrow$ ce que tu veux trouver (quantité d'élément).

C et $V \rightarrow$ permettent de connaître la masse de référence.

B) Calcul du pourcentage massique

Une fois la masse déterminée dans l'échantillon : $\% = \frac{m_{\text{élément}}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100$

$m_{\text{élément}}$: masse du composé ou de l'élément chimique recherché.

$m_{\text{échantillon}}$: masse totale du matériau analysé.

V.6 Avantages et limites d'un four graphite

Le four graphite présente plusieurs avantages importants, notamment une très grande sensibilité et la possibilité d'analyser de très faibles quantités d'échantillon. Il permet aussi d'obtenir des limites de détection très basses.

Cependant, il présente aussi certaines limites : le temps d'analyse est plus long qu'avec une flamme, l'appareil est plus coûteux et le contrôle des conditions expérimentales doit être très précis. De plus, certaines interférences chimiques peuvent encore affecter les résultats si les paramètres ne sont pas bien optimisés.

En conclusion, le four graphite permet de transformer une micro-goutte d'échantillon en atomes libres grâce à un chauffage électrique progressif très contrôlé. Cette transformation rend possible une analyse extrêmement sensible en spectrométrie d'absorption atomique, particulièrement utile pour détecter des traces très faibles d'éléments chimiques.

VI. Interférences en SAA

Les interférences en SAA représentent toutes les perturbations qui modifient le signal d'absorption mesuré. Elles peuvent entraîner une erreur sur la concentration réelle de l'élément analysé, ce qui diminue la précision et la fiabilité des résultats. Elles sont donc un point essentiel à maîtriser en analyse instrumentale.

VI.1 Types d'interférences

VI.1.1 Interférences spectrales

Les interférences spectrales apparaissent lorsque plusieurs espèces absorbent ou émettent à des longueurs d'onde très proches. Cela peut provoquer une superposition des raies d'absorption, ce qui rend difficile la distinction entre l'élément analysé et une autre espèce présente dans l'échantillon. Dans certains cas, le signal mesuré devient artificiellement plus élevé, ce qui fausse la lecture.

VI.1.2 Interférences chimiques

Les interférences chimiques se produisent lorsque l'élément à analyser réagit avec d'autres espèces présentes dans la flamme ou le four pour former des composés stables (oxydes, sels, etc.). Ces composés ne se dissocient pas facilement en atomes libres, ce qui réduit la quantité d'atomes disponibles pour absorber la lumière. Résultat : le signal mesuré diminue et la concentration peut être sous-estimée.

VI.1.3 Interférences physiques

Les interférences physiques sont liées aux propriétés de l'échantillon comme la viscosité, la densité ou la tension de surface. Ces facteurs influencent la nébulisation, la vaporisation et le transport de l'échantillon vers la zone d'atomisation. Par exemple, une solution trop visqueuse peut produire moins d'aérosols, ce qui réduit le signal et introduit des erreurs de mesure.

IV.1.4 Interférences d'ionisation

Les interférences d'ionisation apparaissent lorsque, à haute température, certains atomes perdent un électron et deviennent des ions. Or, en SAA, ce sont les atomes neutres qui absorbent la lumière. La formation d'ions réduit donc le nombre d'atomes neutres disponibles, ce qui diminue le signal d'absorption et peut conduire à une sous-estimation de la concentration.

IV.2 Solutions pour réduire les interférences

Pour limiter ces perturbations, plusieurs stratégies sont utilisées :

- ✓ L'ajout de modificateurs chimiques permet de stabiliser l'analyte ou d'empêcher la formation de composés indésirables.
- ✓ La correction de fond est également essentielle pour éliminer les signaux parasites liés à la matrice ou au milieu.
- ✓ Enfin, l'optimisation des conditions expérimentales (température, type de flamme, paramètres du four, longueur d'onde) permet d'améliorer la sélectivité et la précision des mesures.
- ❖ Les interférences en SAA modifient le signal d'absorption en agissant sur la lumière, la chimie de l'échantillon ou les propriétés physiques, mais elles peuvent être corrigées par des méthodes adaptées pour garantir des résultats fiables.

VII. Applications de la SAA

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique analytique très utilisée car elle permet de détecter et doser avec précision des éléments métalliques à de très faibles concentrations. Elle est particulièrement importante dans les domaines où la fiabilité des mesures chimiques est essentielle, comme l'environnement, l'industrie, l'agroalimentaire et la médecine.

VII.1 Environnement : analyse des métaux lourds

Dans le domaine environnemental, la SAA est utilisée pour détecter la présence de métaux lourds toxiques dans l'eau, les sols et l'air. Elle permet notamment le dosage du plomb (Pb), du cadmium (Cd) et du mercure (Hg), qui sont des polluants dangereux pour la santé humaine et les écosystèmes. Grâce à sa grande sensibilité, elle peut détecter des traces très faibles, ce qui est essentiel pour surveiller la pollution et respecter les normes environnementales.



Figure 3.8 : Prélèvement et analyse des métaux lourds dans les eaux de rivière par SAA.

VII.2 Industrie : contrôle qualité

Dans l'industrie, la SAA est utilisée pour le contrôle de la qualité des matières premières et des produits finis. Elle permet de vérifier la présence et la concentration de métaux dans les alliages, les produits chimiques ou les matériaux industriels. Cela garantit que les produits respectent les normes de fabrication et de sécurité. Elle est aussi utilisée pour éviter les impuretés métalliques qui pourraient altérer les performances des produits.



Figure 3.9 : Application de la SAA au contrôle qualité industriel : Analyse élémentaire des métaux, alliages et revêtements.

VII.3 Agroalimentaire : dosage des minéraux

Dans le secteur agroalimentaire, la SAA sert à analyser la composition minérale des aliments. Elle permet de doser des éléments essentiels comme le calcium, le magnésium, le sodium ou le potassium, mais aussi de détecter d'éventuelles contaminations métalliques. Cette analyse est importante pour garantir la qualité nutritionnelle des aliments et la sécurité sanitaire des consommateurs.

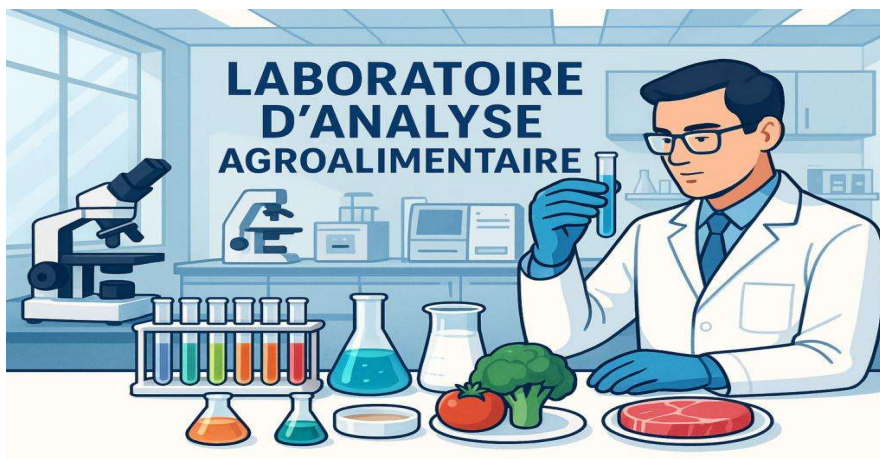


Figure 3.10 : Analyse et dosage des éléments traces métalliques (ETM) dans les matrices agroalimentaires par SAA.

VII.4 Médecine : analyse du sang

En médecine, la SAA est utilisée pour analyser les éléments présents dans les échantillons biologiques, notamment le sang. Elle permet de mesurer des éléments essentiels comme le fer (Fe) ou le calcium (Ca), dont les concentrations sont importantes pour le diagnostic de certaines maladies (anémie, troubles métaboliques, etc.). Cette technique aide donc au suivi médical et à l'évaluation de l'état de santé des patients.

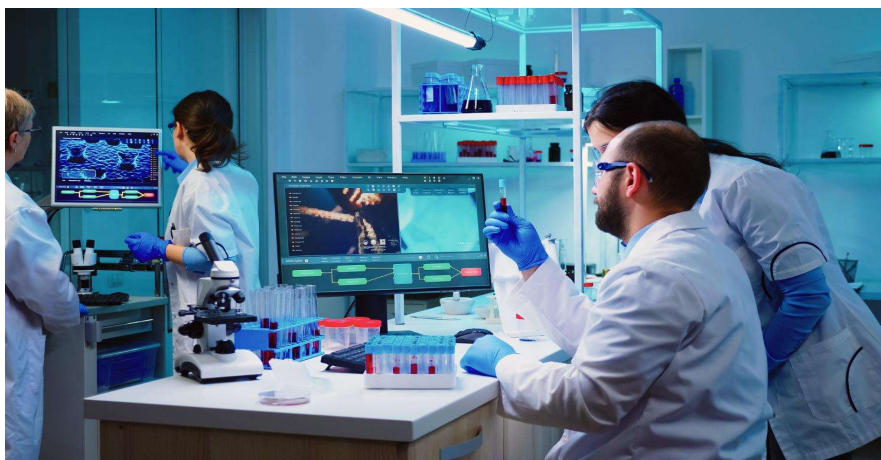


Figure 3.11 : Application de la SAA au dosage des éléments traces métalliques et minéraux dans les liquides biologique (sang et sérum).

Exercices corrigés

Exercice 1 :

En absorption atomique, le zinc absorbe à 213.856 nm, son nombre quantique vaut 3.

- 1) Quelle est l'énergie exprimée en électron-volt (eV), correspondant à cette transition électronique ?
- 2) À 4000 K quel est le nombre d'atome se trouvant à l'état excité par rapport à l'état fondamental. Interpréter.

Exercice 2 :

Pour doser la quantité de plomb présent dans un échantillon de paprika frelaté par adjonction d'oxyde de plomb (même couleur), on utilise la méthode avec four graphite.

On dépose 0.01 g de poudre de paprika frelaté dans la coupelle d'un four graphite, ce qui permet de déterminer l'aire du pic d'absorbance. La mesure est effectuée à $\lambda = 283.3$ nm. On trouve une valeur corrigée après correction du fond d'absorption de 1 220 (u.a. unités arbitraires). Dans les mêmes conditions de mesure, 0.01 ml d'une solution à 10 g/L en élément plomb conduit à la valeur de 1 000 (u.a.).

- 1) Calculer le pourcentage massique de plomb dans l'échantillon de paprika considéré.
- 2) Interpréter.

Correction d'exercice 1:

- 1) Énergie correspondant à la transition ($\lambda = 213.856$ nm) :

On utilise la relation fondamentale : $E = \frac{hc}{\lambda}$

En pratique en spectroscopie atomique, on utilise directement la forme simplifiée en électron-volt :

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda(\text{nm})} \approx 5.8 \text{ eV}$$

- 2) Rapport entre atomes excités et état fondamental $\frac{N^*}{N_0}$ à 4000 K :

On utilise la loi de Boltzmann : $\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$

Conversion de l'énergie en joules : $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$

$$\Rightarrow \Delta E \approx 9.29 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Alors : } \frac{N^*}{N_0} \approx 4.9 \times 10^{-8}$$

Interprétation physique

À 4000 K, très peu d'atomes de zinc sont excités.

La population reste quasi totalement dans l'état fondamental.

Cela explique pourquoi la SAA est très sensible : même une petite excitation suffit à produire un signal mesurable.

Correction d'exercice 2:

1) Calculer le pourcentage massique de plomb :

$$\% \text{ Pb} = \frac{m_{\text{élément}}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100 = \frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100$$

En SAA (four graphite), on utilise la relation : $A \propto m$

Donc : l'aire du pic d'absorbance est proportionnelle à la masse de l'élément analysé (Pb).

Données de l'exercice :

Pour échantillon inconnu :

masse de paprika : $m_{\text{échantillon}} = 0.01 \text{ g} = 10^{-2} \text{ g}$

aire du pic : $A_1 = 1220 \text{ u.a.}$

Pour étalon (solution connue) :

concentration Pb : 10 g/L

volume introduit : $0.01 \text{ mL} = 1 \times 10^{-5} \text{ L}$

aire du pic : $A_2 = 1000 \text{ u.a.}$

Masse de Pb dans l'étalon :

$$m_{\text{Pb, étalon}} = C \times V = 10 \times 10^{-5} = 10^{-4} \text{ g}$$

Comme le signal est proportionnel à la masse : $A \propto m$

$$\text{Donc : } \frac{A_1}{A_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{Pb, étalon}}}$$

À partir de la relation précédente on peut calculé la masse de Pb dans l'échantillon :

$$m_{\text{Pb}} = m_{\text{Pb, étalon}} \times \frac{A_1}{A_2} = 10^{-4} \times \frac{1220}{1000} = 1.22 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{Alors : } \% \text{ Pb} = \frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100 = 1.22\%$$

2) Interprétation :

Cette valeur est très élevée. Elle indique une forte contamination ou falsification.

Normalement, le plomb dans les aliments doit être à l'état de traces (ppm (parties par million) ou ppb (parties par billion (milliard))).

***Chapitre 4 : Spectrométrie
infrarouge***

I. Introduction

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode physique d'analyse basée sur l'absorption de photons de faible énergie par les molécules (énergie comprise entre 3 et 50 kJ/mol) .

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par « Frédéric Wilhelm Herschel ». Ce rayonnement est situé entre la région du spectre visible et des ondes radio (ondes hertziennes).

Le domaine infrarouge s'étend de 0.8 μm à 1000 μm (1 mm). Il est arbitrairement divisé en trois catégories (voir figure ci-dessous) :

- ✓ Proche-IR $\lambda = 0.8\text{-}2.5 \mu\text{m}$ (le plus énergétique) $\leftrightarrow \bar{\nu} = 13300\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ IR moyen $\lambda = 2.5\text{-}25 \mu\text{m}$ $\leftrightarrow \bar{\nu} = 4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ IR-lointain $\lambda = 25\text{-}1000 \mu\text{m}$ $\leftrightarrow \bar{\nu} = 400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$

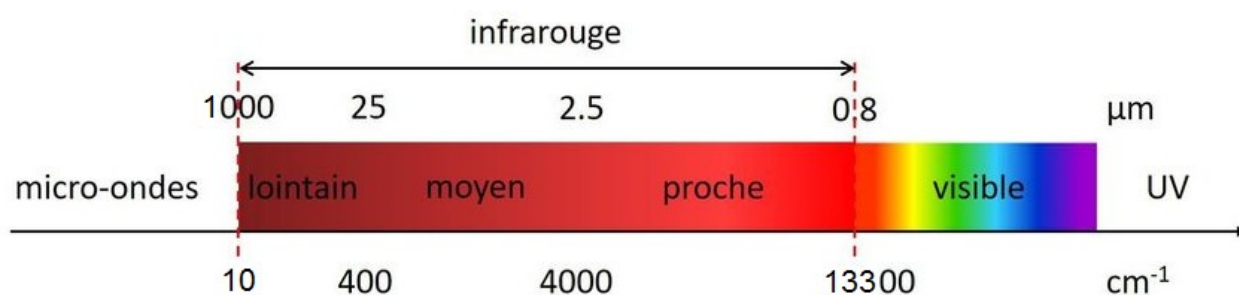


Figure 4.1 : Les différentes régions du domaine infrarouge au sein du spectre électromagnétique.

Le domaine utilisé dans les spectres habituels se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde de $2.5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$) c'est-à-dire l'infrarouge moyen. Ce domaine correspond à des énergies situées autour de 30 KJ/mol. Cette énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Elle agit essentiellement sur les vibrations et les rotations des molécules.

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour l'identification des composés organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Elle permet également d'obtenir des informations sur :

- ✓ Les interactions inter- et intra-moléculaires.
- ✓ La conformation des molécules.
- ✓ La présence de groupements fonctionnels.
- ✓ L'organisation de la matière.

II. Présentation du spectre du moyen infrarouge

II.1 Spectres d'absorption IR

L'échantillon à analyser est placé dans une cuve et soumis à un rayonnement IR. L'appareil compare les deux faisceaux d'intensités respectives I_t et I_0 et trace le spectre IR.

Un spectre infrarouge est un graphique représentant :

- En abscisse : le nombre d'onde (cm^{-1}) ;
- En ordonnée : soit la transmittance (%T), soit l'absorbance (A).

La plupart des spectres commerciaux présentent des nombres d'onde décroissants de gauche à droite (4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}).

Le coefficient de transmission est traditionnellement utilisé pour l'interprétation spectrale, tandis que l'absorbance est utilisée pour l'analyse quantitative.

La figure ci-dessous montre un spectre infrarouge illustrant la différence d'aspect entre les spectres IR en mode absorbance et leurs homologues en mode transmittance.

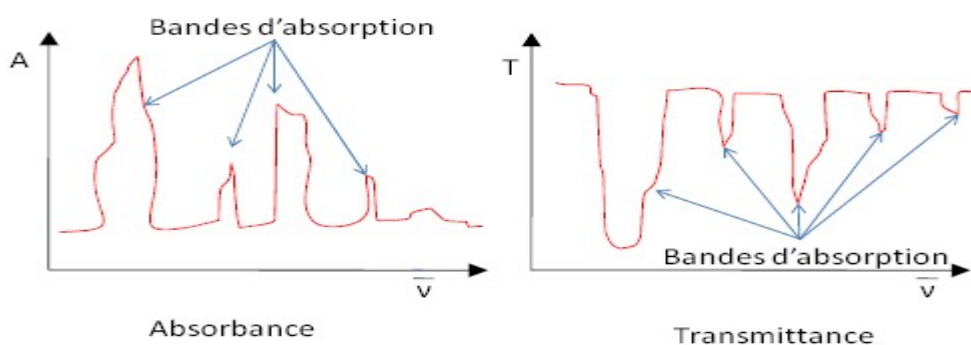


Figure 4.2 : Comparaison graphique entre un spectre en absorbance et un spectre en transmittance.

II.2 Régions principales du spectre IR

Un spectre IR est constitué de deux principales régions ou zones (voir figure ci-dessous) :

- ❖ La 1^{ère} zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1500 cm^{-1} où se trouvent **les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels**, par exemple : O-H (3500 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1}), N-H, C≡N, C=C, ... C'est la région des pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'allongement.
- ❖ La 2^{ème} zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1500 cm^{-1} , appelée «**empreinte digitale**». Elle permet d'identifier un composé par comparaison avec des spectres de référence et elle sert à la différenciation de deux composés similaires que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité, c-à-dire l'absorption est très complexe avec des bandes issues d'interactions vibratoires. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire. Elle permet par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un composé aromatique qui montre des bandes intenses ... C'est la région de faible énergie et des pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H et des composés aromatiques.

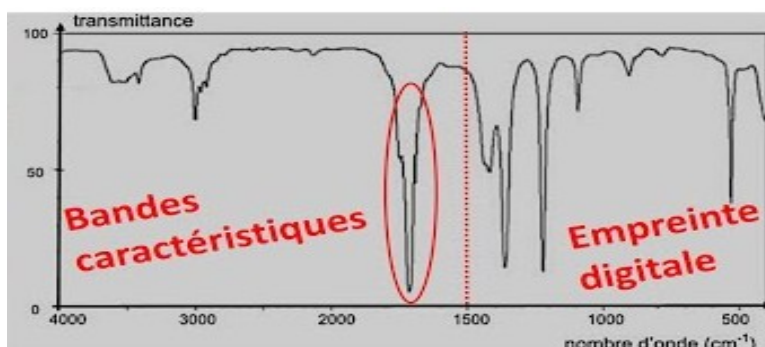


Figure 4.3 : Distinction entre la zone des bandes caractéristiques et la zone de l'empreinte digitale en spectroscopie IR.

III. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge

III.1 Principe de la spectroscopie IR

L'objet de la spectroscopie IR est la mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est tout à fait semblable à celui de la spectroscopie UV-Visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire.

Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée que si on a simultanément une variation du moment dipolaire électrique.

Les atomes qui constituent les molécules ne sont guère fixes. En fait, une liaison chimique covalente, considérée comme un ressort, peut se déformer et s'allonger. Autrement, les positions des atomes ne sont pas fixes ; ils sont en train de vibrer incessamment. Chaque couple d'atomes impliqué dans une liaison chimique vibre avec son propre fréquence (fréquence caractéristique).

Si on excite (on irradie) de telles molécules par des photons (du spectre électromagnétique), ayant la même fréquence des vibrations naturelles (fondamentales) des molécules cibles (irradiées), une quantité d'énergie de ces photons sera absorbée et par conséquent l'amplitude des vibrations augmente et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

En réalité, l'énergie des vibrations naturelles des atomes est compatible (ordre de grandeur) avec l'énergie des photons du spectre infrarouge (infrarouge moyen).

On dit que chaque liaison subisse des mouvements de vibrations, ces mouvements sont caractérisés par leurs fréquences ou nombres d'ondes. D'autre façon la détermination de nombre d'onde à partir de spectre IR, donne l'identification de la nature de la molécule chimique.

III.2 Énergie de vibration (niveaux vibrationnels)

Les niveaux électroniques sont quantifiés. Ces niveaux sont eux même constitués de plusieurs niveaux vibrationnels (chaque niveau électronique est constitué de plusieurs niveaux vibrationnels), qui à leur tour sont constitués de plusieurs niveaux rotationnels. Un spectre d'absorption de la molécule devrait se présenter comme une série de raies. En fait, il existe dans la molécule une succession d'états qui sont énergétiquement très proches, et l'on obtient des bandes d'absorption, plus ou moins larges.

La mécanique quantique, montre que les niveaux d'énergie sont discrets et quantifiés et décrits par la théorie quantique selon l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

En résolvant cette équation pour une molécule diatomique, on obtient l'expression simplifiée qui donne les valeurs possibles d'énergie de vibration d'une liaison :

$E_V = h\nu_V \left(V + \frac{1}{2} \right)$, $V = 0, 1, 2, \dots$, est appelée le nombre quantique de vibration.

A température ambiante, la plupart des molécules sont à l'état fondamental ($V = 0$). Autrement dit, elles vibrent à l'état le moins énergétique autorisé par la mécanique quantique : $E_0 = \frac{1}{2}(h\nu_0)$

Remarque :

Le spectre observé est déterminé par les règles de sélection qui spécifient les transitions permises entre les niveaux vibrationnels, qui est : $\Delta v = \pm 1$, le signe (+) correspond à une absorption, le signe (–) à une émission.

Pour modéliser les vibrations et les rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique.

IV. Bandes de vibration–rotation du moyen infrarouge

Dans le domaine du moyen infrarouge, l'absorption du rayonnement par les molécules provoque principalement des transitions vibrationnelles accompagnées de transitions rotationnelles. Ces absorptions donnent naissance à des bandes caractéristiques appelées bandes de vibration–rotation. L'étude de ces bandes permet de comprendre les différents modes de vibration des molécules ainsi que d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les composés chimiques.

IV.1 Types de vibrations

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons. On distingue deux types de vibrations fondamentales dans la molécule : vibrations d'élongation (ou d'allongement ou de valence) et vibration de déformation. Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur un spectre IR.

IV.1.1 Vibration d'élongation (Stretching)

C'est la vibration entre deux atomes donnés de liaisons identiques (CO_2 , NH_2 , CH_3 , $\text{CH}_2\ldots$), au cours desquelles la distance interatomique varie (se rapprochent ou s'éloignent périodiquement) selon

l'axe de la liaison. On a deux possibilités de vibration d'élongation : symétrique et asymétrique ou antisymétrique (voir figure).

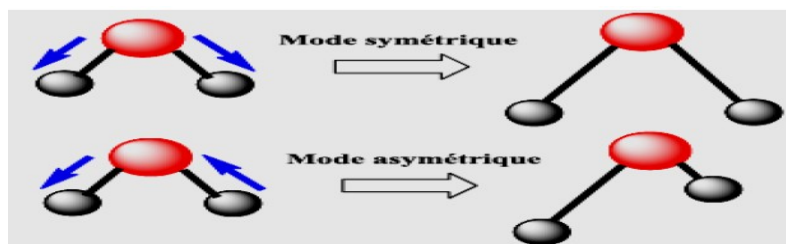


Figure 4.4 : Les modes de vibration d'élongation (symétrique et asymétrique) d'une molécule triatomique.

IV.1.2 Vibration de déformation (bending)

Elle se produit hors de l'axe de liaison, et correspond à des modifications de l'angle entre les liaisons, mais la distance interatomique reste constante. Elle se situe dans la région 1600 à 600 cm^{-1} . Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques (trois atomes), on peut envisager 4 modes de déformation possibles : **dans le plan** notée δ tel que : (δ_s : symétrique (l'angle ne change pas) nommée **bascule** et δ_{as} : asymétrique nommée **cisaillement**) et **hors du plan** notée γ tel que : (γ_s : symétrique nommée **balancement** et γ_{as} : asymétrique nommée **torsion**). Comme le montre la figure ci-dessous.

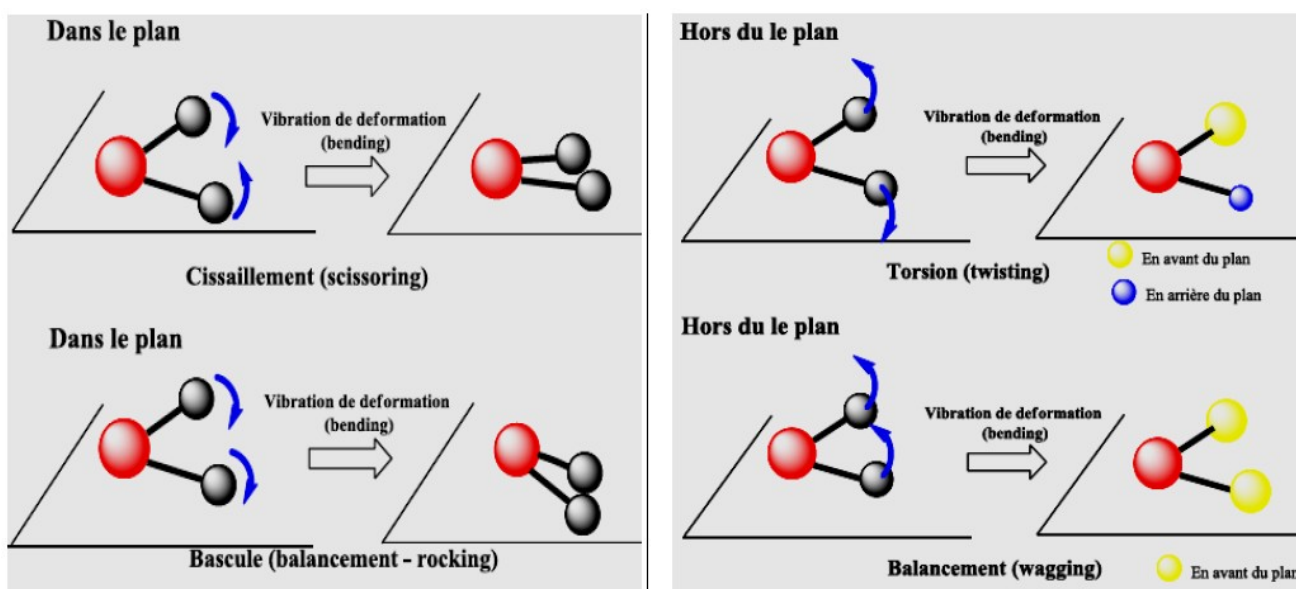


Figure 4.5 : Les différents modes de vibration de déformation angulaire d'un groupement moléculaire.

IV.2 Intensité des vibrations

- Les vibrations d'élongation asymétriques génèrent des bandes d'absorption d'énergies plus forte que leurs homologues symétriques. Par ce que les vibrations d'élongation asymétriques sont

accompagnés par changement de moment dipolaire, donc elles nécessitent beaucoup d'énergie (de nombre d'onde).

- Les bandes d'absorption correspondantes à vibration de déformation sont moins intenses, plus nombreuses et de faibles nombre d'onde (fréquence) par rapport à vibration d'élongation pour la même liaison.

Exemple :

Dans un alcane, la vibration d'élongation de la liaison C-H absorbe à $2900-3000\text{ cm}^{-1}$, alors que la vibration de déformation de la même liaison absorbe à $1365-1485\text{ cm}^{-1}$.

- Dans le cas des composés aromatiques, les bandes de déformation hors du plan, situées entre 680 et 900 cm^{-1} , sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.
- En pratique, seules les déformations des liaisons de type X-H (O-H, C-H, ...) sont observables, parce que pour les autres liaisons (C-O, C-C, ...), le spectre IR illustre plusieurs bandes, donc l'identification sera plus difficile.
- Les types (modes) de vibrations dépendent du nombre de degrés de liberté de la molécule ; plus la molécule est grande, plus les types (modes) de vibration augmentent :
 - Molécules diatomiques : 1 vibration d'élongation ;
 - Molécules linéaires : $3n - 5$ modes de vibration (comme CO_2) ;
 - Molécules non linéaires : $3n - 6$ modes de vibration (n = nombre d'atomes dans une molécule).

Exemple :

H_2O : $3n - 6 = 9 - 6 = 3$ modes de vibrations : 1 élongation symétrique, 1 élongation asymétrique, 1 déformation.

V. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

V.1. Modèle de l'oscillateur harmonique

L'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Sachant que les atomes situés aux extrémités d'une liaison vibrent l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un moment dipolaire oscillant à la même fréquence que cette liaison.

Les **conditions** qui doivent être vérifiées pour qu'il y ait absorption sont :

- L'accord entre la fréquence de vibration de cette liaison et la fréquence de la radiation IR, c à dire, il faut qu'elles soient égales.
- La vibration considérée produise une modification de la distribution des charges électriques, ce qui entraîne une variation du moment dipolaire électrique de la molécule ($m \neq 0$), ceci explique pourquoi en l'absence de moment dipolaire permanent comme dans le cas des molécules telles O_2 ,

N_2 , Cl_2 , il ne se produit aucune absorption. Ces molécules sont dites transparentes ou inactives dans le moyen IR, c à dire ne sont pas détectés par l'IR.

La fréquence de vibration d'une molécule simple (diatomique) peut être calculée théoriquement et d'une manière approximative en utilisant le modèle de l'oscillateur harmonique (application de la loi de Hooke) qui prend en considération la masse des atomes impliqués dans une liaison chimique (covalente) ainsi que la force de cette liaison (s'applique bien pour les molécules diatomiques). Cela tient au fait qu'on peut considérer le système chimique (atomes + liaison) comme un système purement physique en assimilant les atomes à des masses ponctuelles et la liaison à un ressort comme le montre la figure suivante.

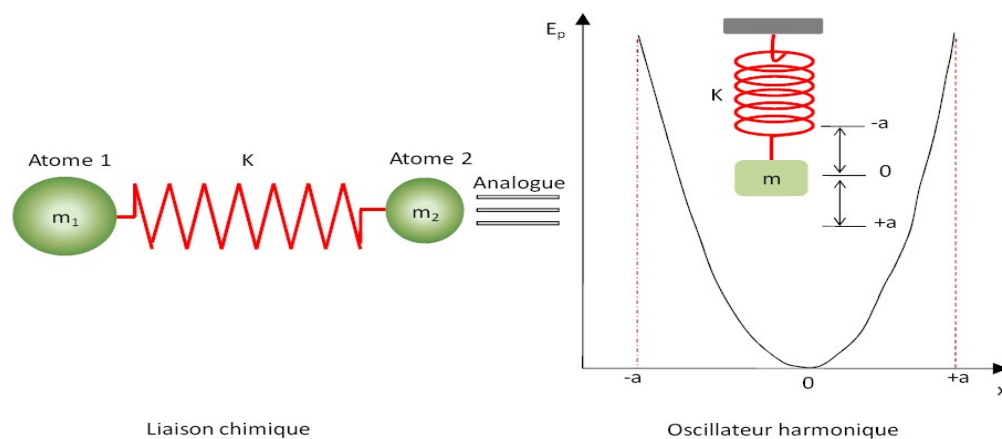


Figure 4.6 : Modélisation d'une liaison chimique par un oscillateur harmonique classique.

Dans ce cas la vibration est appelée : la vibration de valence.

Si on écarte les deux masses de la distance d'équilibre r_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend des deux masses et de la constante de raideur du ressort (constante de force) qui représente en quelques sortes la force de la liaison ; plus K est grande, plus on a besoin de force pour étirer une liaison (voir la figure suivante).

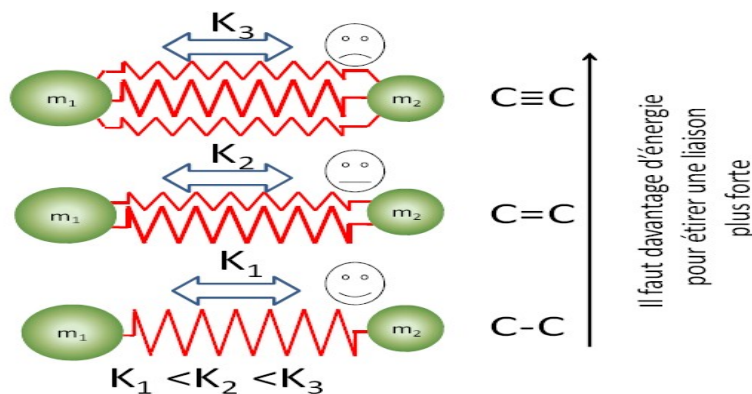


Figure 4.7 : Relation entre la constante de raideur (K) et la force nécessaire à l'élongation d'une liaison chimique.

La fréquence de vibration est donnée par la loi de Hooke : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Avec : μ est la masse réduite des atomes vibrants : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$

Où : ν : fréquence de la vibration (en Hz ou s⁻¹).

μ : masse réduite (en kg ou g).

k : constante de force de la liaison (en N/m ou dynes/cm (1N = 10⁵ dynes)).

m_1 et m_2 : masses des atomes 1 et 2 respectivement (en kg ou g).

Remarque :

Dans la pratique, il est plus commode d'utiliser le nombre d'onde au lieu de la fréquence ; et malgré que le système international utilise le mètre, le centimètre est le plus utilisé dans la pratique.

Sachant que : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ Avec :

$\bar{\nu}$: nombre d'onde (en cm⁻¹).

λ : longueur d'onde (en cm).

c : vitesse de la lumière (en m/s ou cm/s).

V.2 Facteurs influençant les fréquences de vibration

- ❖ La fréquence de vibration (nombre d'onde) est proportionnelle à la constante de force de liaison k . Ainsi, les liaisons multiples, plus énergétiques que les simples, auront une constante de force plus élevée et donc fréquence ou nombre d'onde plus grand ; autrement les liaisons faibles vibrent à des fréquences faibles, comme le montre les liaisons carbone-carbone dans le tableau suivant.

Type de liaison	Liaison triple	Double liaison	Liaison simple
Symbole	C≡C	C=C	C-C
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	2100	1600	1200

- ❖ La fréquence (nombre d'onde) est inversement proportionnelle à la masse réduite du vibreur μ . Ceci est illustré pour l'exemple de vibreurs C-X dans le tableau suivant :

Liaisons	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
μ (en 10 ⁻²⁶ kg)	0.5	0.99	1.21	1.48	1.73	1.82
ν ou $\bar{\nu}$ (en cm ⁻¹)	3030	1100	1000	750	600	450

- ❖ En spectrométrie IR, une liaison possédant un moment dipolaire nul ne donnera aucun signal, c-à-dire seules les vibrations accompagnées d'un changement du moment dipolaire (électronégativité) sont observables, par exemples :

- La liaison C=O est très polaire à cause de la grande différence d'électronégativité entre l'oxygène et le carbone ce qui provoque des bandes d'absorption très intenses (toujours observées).
- Les vibrations d'élongation C-C ou N=N présentent des bandes d'absorption faibles (en raison de la faible variation du moment dipolaire associée à leur vibration).
- Les molécules de gaz simples tels que H₂, Cl₂, N₂ et O₂ n'absorbent pas dans l'infrarouge (pas de moment dipolaire).

VI. Bandes caractéristiques des composés organiques

VI.1 Caractéristique des bandes d'absorption

Une bande d'absorption infrarouge est caractérisée par :

- ✓ La valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance.
- ✓ Son intensité : forte, moyenne ou faible.
- ✓ Sa largeur : large ou étroite.
- ✓ On symbolise la vibration d'élongation par ν et la vibration de déformation par δ .

Sur un spectre IR, les bandes peuvent avoir différentes formes. On utilisera les abréviations suivantes comme le montre la figure suivante.

On désigne par : l : large, F : forte, m : moyenne, f : faible.

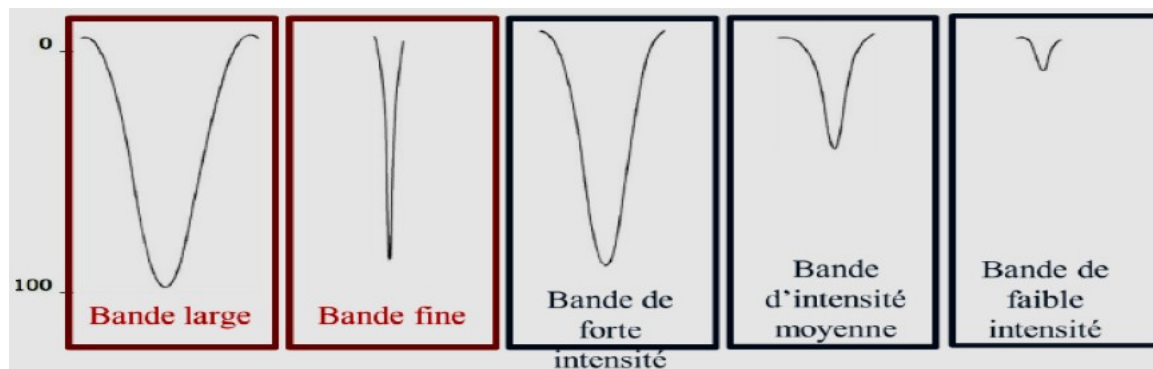


Figure 4.8 : Les caractéristiques des bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge : forme et intensité.

VI.2 Fréquences caractéristiques des groupements organiques

Chaque groupement fonctionnel présent dans une molécule possède des vibrations caractéristiques qui apparaissent à des nombres d'onde bien déterminés dans le spectre infrarouge. Ainsi, l'analyse des positions, des intensités et des formes des bandes d'absorption permet d'identifier la nature des liaisons chimiques et des fonctions organiques présentes dans un composé. Les tableaux des fréquences caractéristiques constituent donc un outil essentiel pour l'interprétation des spectres IR et l'identification des molécules organiques.

Les tableaux suivants regroupent les nombres d'onde et les états des intensités d'absorption pour les différentes familles des groupements organiques :

ALCANES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
CH ₃	≈ 2960 ≈ 2870 1470-1430 1380-1370 {1385 – 1380 {1370 – 1365 {1395 – 1380 ≈ 1365	Forte Forte Moyenne Forte Forte Forte Moyenne Forte	CH ₃ élongation asymétrique CH ₃ élongation symétrique CH ₃ déformation dans le plan asymétrique CH ₃ déformation dans le plan symétrique CH ₃ (diméthyle géminé) déf dans le plan symétrique CH ₃ (tertiobutyle) déformation dans plan symétrique
CH ₂	≈ 2925 ≈ 2850 1485-1445 725-720	Forte Moyenne Moyenne Moyenne	CH ₂ élongation asymétrique CH ₂ élongation symétrique CH ₂ déformation dans le plan (cisaillement) CH ₂ déformation dans le plan (balancement ou rocking)
(CH ₂) _n ; n ≥ 4			
CH	2880 - 2890 ≈ 1340	Faible Faible	C-H élongation C-H déformation dans le plan
Squelette carboné, chaîne linéaire	1500-800	Moyenne à faible	C-C élongation
Squelette carboné, isopropyle	1180-1080	Moyenne à faible	C-C élongation
Squelette carboné, tertibutyle	1280-1180	Moyenne à faible	C-C élongation
ALCENES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
RCH=CH ₂ (vinyle)	{3095–3075 {3040–3010 1860-1800 ≈ 1645 1420-1410 {995 – 985 {915 – 905	Moyenne Moyenne Moyenne Moyenne Forte Forte Forte	=C-H élongation Harmoniques des déformations C-H C=C élongation =C-H déformation dans le plan =C-H déformation hors du plan
RR'C=CH ₂ (disubstitué géminé)	3095-3075 1800-1750 ≈ 1650 1420-1410 895-885	Moyenne Moyenne Moyenne Forte Forte	=C-H élongation Harmoniques des déformations CH C=C élongation =C-H déformation dans le plan =C-H déformation hors du plan
cis-RCH=CHR'	3040-3010 ≈ 1660 730-675	Moyenne Faible Moyenne	=C-H élongation C=C élongation =C-H déformation hors du plan
trans-RCH=CHR'	3040-3010 ≈ 1675 1310-1295 970-960	Moyenne Moyenne Moyenne Forte	=C-H élongation C=C élongation =C-H déformation dans le plan =C-H déformation hors du plan
RR'C=CHR''	3040-3010 ≈ 1670 840-790	Moyenne Moyenne Forte	=C-H élongation C=C élongation déformation hors du plan
RR'C=CR''R'''	≈ 1670	Faible	C=C élongation

C=C-C=C	$\begin{cases} 1650 \\ 1600 \end{cases}$	Faible Faible	C=C élongation
---------	--	------------------	----------------

ALCYNES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
RC≡CH	$\begin{cases} \approx 3300 \\ 2140-2100 \\ 700-600 \end{cases}$	Forte Moyenne Forte	≡C-H élongation C≡C élongation ≡C-H déformation hors du plan
RC≡CR'	2260-2190	Faible	C≡C élongation

ALLENES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
-C=C=CH ₂	$\begin{cases} 3050-2990 \\ 2000-1900 \\ 850 \end{cases}$	Moyenne Forte Forte	C-H élongation C=C=C élongation symétrique C-H déformation hors du plan

AROMATIQUES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
=C-H et C=C Type benzénique	$\begin{cases} 3080-3030 \\ 1600 \\ 1580 \\ 1500 \\ 1450 \\ 2000-1660 \end{cases}$	Variable Variable Variable Moyenne Moyenne Faible	=C-H élongation C=C élongation harmoniques des déformations C-H
Déformations =C-H selon substitution :			
5 H adjacents	$\begin{cases} 770-730 \\ 730-690 \end{cases}$	Forte Forte	=C-H déformation hors du plan
4 H adjacents	770-740	Forte	=C-H déformation hors du plan
3 H adjacents	800-765	Moyenne à forte	=C-H déformation hors du plan
2 H adjacents	860-800	Moyenne à forte	=C-H déformation hors du plan
1 H	910-835	Moyenne à faible	=C-H déformation hors du plan

ALDEHYDES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
Aliphatique	$\begin{cases} 1740-1720 \\ 2900-2800 \\ 2775-2700 \end{cases}$	Forte Faible Moyenne	C=O élongation C-H élongation
α,β-insaturé	$\begin{cases} 1705-1680 \\ 2900-2800 \\ 2775-2700 \end{cases}$	Forte Faible Moyenne	C=O élongation C-H élongation
Arylique	$\begin{cases} 1715-1690 \\ 2900-2800 \\ 2775-2700 \end{cases}$	Forte Faible Moyenne	C=O élongation C-H élongation

CETONES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
Saturée, acyclique	1725-1705	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 6 chainons et plus	1725-1705	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 5 chainons	1750-1740	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 4 chainons	1780	Forte	C=O élongation
Saturée, cyclique, 3 chainons	1850	Forte	C=O élongation
Acyclique α,β-insaturée	1685-1665	Forte	C=O élongation
Cyclique 6 chainons et plus, α,β-insaturée	1685-1665	Forte	C=O élongation

Cyclique 5 chaînons, α,β -insaturée	1725-1710	Forte	C=O élongation
Arylique	1700-1670	Forte	C=O élongation
Diarylique	1670-1660	Forte	C=O élongation
α -dicétone	1730-1710	Forte	C=O élongation
β -dicétone (énolique)	1640-1540	Forte	C=O élongation
ACIDES CARBOXYLIQUES RCOOH			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Aliphatique	1800-1740 1725 -1700 3300-2500 1300-1200 1430	Forte Forte Forte, très large Forte Moyenne	C=O élongation, monomère C=O élongation, dimère O-H associé élongation C-O élongation O-H déformation dans le plan
α,β -insaturé	1740-1715 1715-1690 3300-2500 1300-1200	Forte Forte Forte, très large Forte	C=O élongation, monomère C=O élongation, dimère O-H associé élongation C-O élongation
Arylique	1700-1680 3300-2500 1380-1280 1300-1200	Forte Forte, très large Moyenne Forte	C=O élongation O-H associé élongation O-H déformation dans le plan C-O élongation
ESTERS RCOOR'			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Saturé, acyclique	1750-1730 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
Saturé cyclique δ -lactones et cycles plus grands	1750-1735 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
γ -lactones	1780-1760 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
β -lactones	1820 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
Ester type vinylique	1800-1770 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
α,β -insaturé et arylique	1730-1715 1300-1050	Forte Forte	C=O élongation C-O élongation, 2 bandes
α -céto-ester	1755-1740	Forte	C=O élongation
β -céto-ester (énolique)	1650	Forte	C=O élongation
Carbamate	1780-1740	Forte	C=O élongation
ANHYDRIDES RCO-O-COR'			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Saturé, acyclique	1850 – 1800 1790 – 1740 1300-900	Forte Forte Forte	C=O élongation C-O élongation
α,β -insaturé et arylique	1830-1780 1770-1720 1300-900	Forte Forte Forte	C=O élongation C-O élongation
HALOGENURES D'ACYLE RCOX			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Fluorure d'acyle	1850	Forte	C=O élongation
Chlorure d'acyle	1795	Forte	C=O élongation

Bromure d'acyle	1810	Forte	C=O élongation
α,β -insaturé et arylique	$\begin{cases} 1780-1750 \\ 1750-1720 \end{cases}$	Forte Forte	C=O élongation
AMIDES RCONR'2			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Amide primaire	$\begin{cases} 3500 - 3100 \\ 3400 - 3100 \\ \approx 3350 \\ \approx 3180 \\ 1690-1640 \\ 1620-1590 \end{cases}$	Moyenne à forte Moyenne à forte Moyenne à forte Moyenne à forte Forte Forte	N-H libre, élongation N-H associé, élongation, 2 bandes C=O élongation N-H déformation dans le plan
Amide secondaire	$\begin{cases} 3500 - 3100 \\ 3400 - 3100 \\ 1700-1630 \\ 1570-1510 \end{cases}$	Moyenne Moyenne Forte Forte	N-H libre, élongation N-H associé, élongation C=O élongation N-H déformation dans le plan
Amide tertiaire	1670-1630	Forte	C=O élongation
ETHERS ROR'			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
-CH ₂ -O-C	1050-1000	Forte	Elongation C-O
CH-O-C	1080-1020	Forte	Elongation C-O
C-O-C	1150-1110	Forte	Elongation C-O
=C-O-C et Φ -O-C	1350-1150	Forte	Elongation C-O
=C-O-C=	1250-1000	Forte	Elongation C-O
Ether cyclique	1250-910	Forte	Elongation C-O
ALCOOLS ET PHENOLS ROH			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
O-H LH intermoléculaire	$\begin{cases} 3650-3590 \\ 3550-3450 \\ 3400-3200 \end{cases}$	Variable, étroite Variable, large Forte, large	O-H libre, élongation O-H associé dimère (simple pont), élongation O-H associé polymère, élongation
O-H LH intramoléculaire	$\begin{cases} 3570-3450 \\ 3200-2500 \end{cases}$	Variable Faible	O-H simple pont, élongation O-H chélaté, élongation
Alcool primaire	$\begin{cases} 1085 -1050 \\ 1350-1260 \end{cases}$	Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan
Alcool secondaire	$\begin{cases} 1125-1085 \\ 1350-1260 \end{cases}$	Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan
Alcool tertiaire	$\begin{cases} 1200-1125 \\ 1410-1310 \end{cases}$	Forte Forte	valence C-O élongation O-H déformation dans le plan
Phénol	$\begin{cases} 1200 \\ 1410-1310 \end{cases}$	Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan
AMINES			
Classe	cm⁻¹	Intensité	Attribution
Amine primaire	$\begin{cases} 3500 \\ 3400 \\ 1640-1560 \\ 1220-1020 \\ 1340-1250 \end{cases}$	Moyenne Moyenne Moyenne à forte Faible Forte	N-H libre, élongation N-H déformation dans le plan C-N, élongation, amine aliphatique C-N, élongation, amine aromatique
Amine secondaire	$\begin{cases} 3500-3310 \\ 1580-1490 \\ 1220-1020 \\ 1350-1280 \end{cases}$	Moyenne Faible Faible Forte	N-H, élongation N-H, déformation dans le plan C-N, élongation, amine aliphatique C-N, élongation, amine aromatique
Amine tertiaire	$\begin{cases} 1220-1020 \\ 1360-1310 \end{cases}$	Faible Forte	C-N, élongation, amine aliphatique C-N, élongation, amine aromatique

Sel d'amine	3130-3030 1600-1575 ≈1500	Moyenne Forte Forte	N-H élongation N-H, déformation dans le plan
-------------	---------------------------------	---------------------------	---

COMPOSES INSATURES DE L'AZOTE			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
Alkyl nitrile	2260-2240	Moyenne	C≡N élongation
Alkyl nitrile, α,β-insaturé	2235-2215	Moyenne	C≡N élongation
Aryl nitrile	2240-2220	Moyenne	C≡N élongation
Imine	3400-3300 1690-1640	Moyenne Variable	=N-H élongation C=N élongation
Composé nitro aliphatique	1570-1550 1380-1370	Forte Forte	C-NO ₂ élongation
Composé nitro aromatique	1570 - 1500 1370 - 1300	Forte Forte	C-NO ₂ élongation
Nitrate	1650-1600 1300-1250	Forte Forte	O-NO ₂ élongation
Composé nitroso	1600-1500	Forte	C-NO élongation
Nitrite	1680 - 1650 1625 - 1610	Forte Forte	O-NO élongation
COMPOSES HALOGENES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
Fluoré	1400-1000	Forte	C-F élongation
Chloré	800-600	Forte	C-Cl élongation
Bromé	600-500	Forte	C-Br élongation
Iodé	500	Forte	C-I élongation
COMPOSES SOUFRES			
Classe	cm ⁻¹	Intensité	Attribution
RS-H	2600-2550	Faible	S-H élongation
RR'C=S	1200-1050	Forte	C=S élongation
Sulfoxyde	1070-1030	Forte	S=O élongation
Sulfoné	1350-1300 1160-1140	Forte Forte	S=O élongation
Sulfite	1430-1350 1230-1150	Forte Forte	S=O élongation

Remarque :

Ces plages de fréquence sont données à titre indicatif. Des effets tels que des effets inductifs ou de conjugaison peuvent provoquer des déplacements des fréquences des bandes d'absorption.

Exemple pour les alcanes :

Les spectres IR des alcanes présentent les bandes des vibrations d'élongation ν et de déformations δ des liaisons C-H et C-C (voir figure ci-dessous).

➤ δ (C-C) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$, elles ne sont pas toujours observées.

- ν (C-C) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} = 1200-800 \text{ cm}^{-1}$. Étant faibles, ces bandes n'aident pas à l'identification.
- δ (C-H) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} = 1480-1350 \text{ cm}^{-1}$. Elles sont variables c'est à dire parfois de forte intensité et d'autres de moyenne intensité (dans notre cas c'est de moyenne intensité).
- ν (C-H) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} = 3000-2850 \text{ cm}^{-1}$. Elles sont de forte intensité.

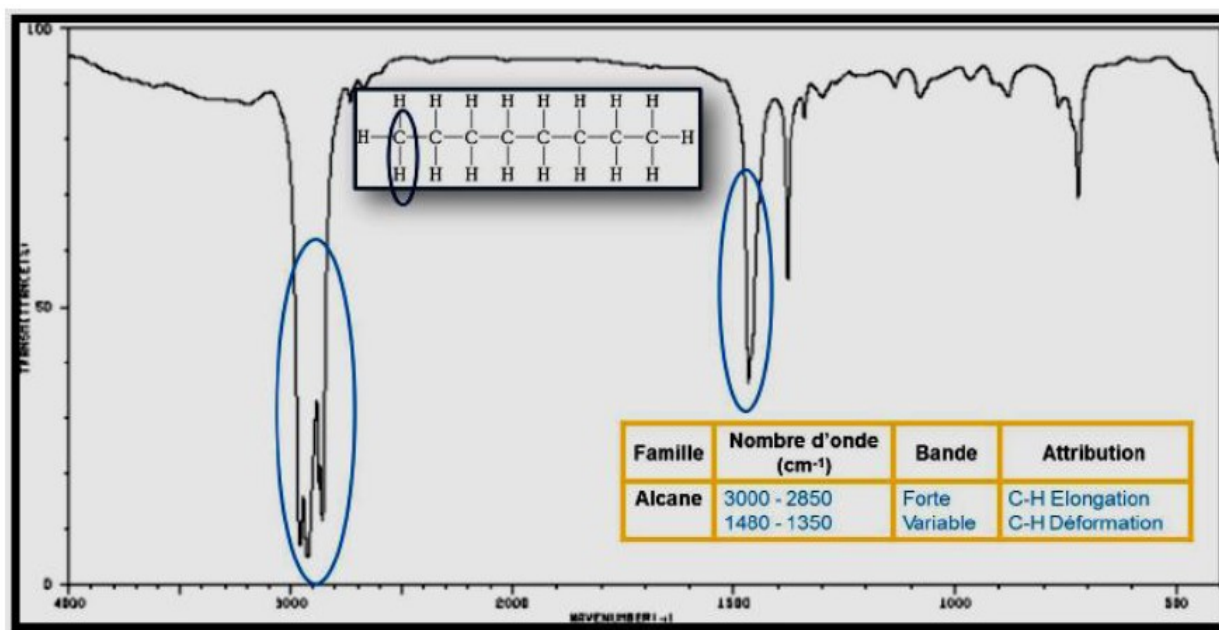


Figure 4.9 : Spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la famille des alcanes.

VII. Instrumentation

VII.1. Appareillage

L'analyse et l'étude des absorptions IR nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre IR, qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption.

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

- la première, et la plus ancienne, c'est le spectrophotomètre IR dit à balayage, semblable aux spectrophotomètres UV-visible.
- la seconde est le spectrophotomètre d'absorption IR à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT-IR).

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont : une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements ou système dispersif (monochromateur) ou un interféromètre (Michelson), un détecteur du signal et un enregistreur.

La source : habituellement, le travail effectué dans la région de l'infrarouge moyen (4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source **Globar** à base de carbure de silicium ou **lampe de Nernst** à base d'oxydes de terres rares (Yttrium, Erbium).

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

Monochromateur : L'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique.

Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction. Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson) qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Il possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent.

Le compartiment d'échantillon : L'échantillon est incorporé sur un support qui n'absorbe pas dans l'infrarouge, le support utilisé est le KBr.

Un mélange homogène de KBr contenant environ 1% de l'échantillon à analyser est broyé, ensuite placé dans un moule et soumis à une très forte pression. Il est ensuite extrait du moule sous forme d'une pastille très fine.

Le détecteur : Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). En dessous d'une température connue comme "point de Curie", les corps ferroélectriques, comme le DTGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension en fonction de la variation de température du cristal. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %.

L'intensité du faisceau qui arrive au détecteur est traduite sous forme d'interférogramme.

L'acquisition des interférogrammes et leurs transformations en spectres sont assurées par un mini-ordinateur incorporé au spectromètre.

Remarque :

La spectroscopie IR à balayage, relativement ancienne, nécessite un temps important. Les avantages de la FT-IR sont : un gain de temps important et une grande précision sur la fréquence.

La figure ci-dessous représente le schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

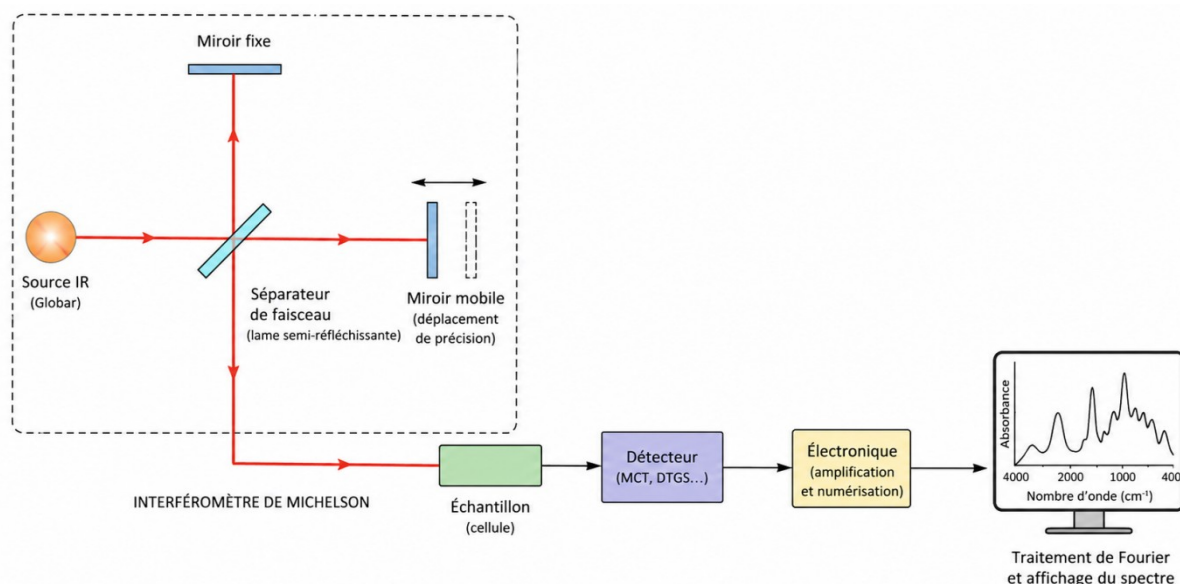


Figure 4.10 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

VII.2. Echantillonnage

Les échantillons à analyser peuvent être à l'état gazeux, solide ou liquide . En utilisant des techniques appropriées et des portes échantillons spécifiques.

- Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales (jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges. Les gaz sont mesurés dans les cellules de chemin long à basse pression. La longueur du chemin le plus commun est 10 cm. Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.
- Si le corps est solide, il est broyé en présence de bromure de potassium KBr, puis comprimé en pastille par une presse hydraulique. Une autre technique consiste à disperser le solide dans une nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires), et à déposer la suspension sur une pastille de chlorure de sodium.
- Si le corps est à l'état liquide, sera déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl, de manière à obtenir un film mince.

Attention ! : il ne faut pas les laver à l'eau.

Un exemple de pastilles de KBr pures est illustré dans la figure au-dessous.



Figure 4.11 : Pastilles de KBr pures.

Remarque :

Il faut noter que tous les solvants possèdent des bandes d'absorption en infrarouge et qu'il est nécessaire de compenser ses bandes par une référence. La compensation n'étant pas toujours parfaite, les solvants utilisés pour les solutions sont choisis pour ne pas présenter de bandes d'absorption dans les zones particulièrement intéressante du spectre. Les plus couramment employés sont le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le chloroforme (CHCl_3), dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le sulfure de carbone (CS_2).

VIII. Comparaison des spectres IR

Chaque composé chimique possède un spectre infrarouge caractéristique lié à sa structure moléculaire. Ainsi, la comparaison des spectres IR permet de reconnaître un composé, de contrôler sa pureté ou encore de distinguer des substances ayant des structures voisines.

Cette comparaison s'effectue principalement à partir : de la position des bandes d'absorption ; de leur intensité ; de leur largeur ; et de l'aspect de la région d'empreinte digitale.

La position des bandes renseigne sur la nature des liaisons et des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Par exemple, certaines fonctions chimiques absorbent dans des domaines caractéristiques du spectre IR, ce qui facilite leur identification.

L'intensité des bandes varie selon l'importance de la variation du moment dipolaire au cours de la vibration. Certaines liaisons donnent donc des bandes très intenses, alors que d'autres produisent des bandes faibles.

La largeur des bandes constitue également un critère important. Certaines absorptions sont fines et bien définies, tandis que d'autres sont larges à cause des interactions intermoléculaires, notamment les liaisons hydrogène.

Enfin, la région d'empreinte digitale située au-dessous de 1500 cm^{-1} est propre à chaque molécule. Même des composés ayant la même formule brute peuvent être différenciés grâce à cette région très spécifique.

La comparaison des spectres IR est largement utilisée dans les laboratoires d'analyse, le contrôle qualité industriel, la pharmacie et la recherche scientifique pour confirmer l'identité des composés chimiques.

Exercices corrigés

Exercice 1 :

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890 cm^{-1} dû à la vibration d'élongation de la liaison $^1\text{H} - ^{35.45}\text{Cl}$.

- 1) déduire que $\mu = \frac{M_{\text{H}} \times M_{\text{Cl}}}{(M_{\text{H}} + M_{\text{Cl}}) \times N_{\text{A}}}$ puis calculer la valeur de μ .
- 2) Calculer la fréquence de vibration ν .
- 3) Calculer la constante de rappel k de la liaison H-Cl.
- 4) Calculer le nombre d'onde $\bar{\nu}$ du pic d'absorption de la liaison D-Cl en admettant que la constante de rappel est égale à celle de la liaison H-Cl.

Rq : D ou ^2H : c'est le deutérium (isotope de l'hydrogène).

Exercice 2 :

En utilisant le tableau ci-dessous, qui contient les nombres d'ondes qui sont associés par les liaisons chimiques (on pourra préciser la fonction dont est issue la liaison). Avec la précision de l'état de l'intensité du pic (forte, moyenne ou faible et fine ou large).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Fonction	Intensité
2850-3000	C-H	Alcane	Forte
3100-3500	O-H	Alcool	Forte ; large
1700-1740	C=O	Aldéhyde	Forte ; fine
2700-3000	C-H		moyenne ; +ieurs pics
1650-1750	C=O	Cétone	Forte ; très fine
1700-1800	C=O	Acide carboxylique	Forte ; fine
2500-3500	O-H		moyenne ; très large
1750-1800	C=O	Ester	Forte ; fine
3100-3400	N-H	Amide	Forte ; large ; +ieurs pics
1600-1700	C=O		Forte

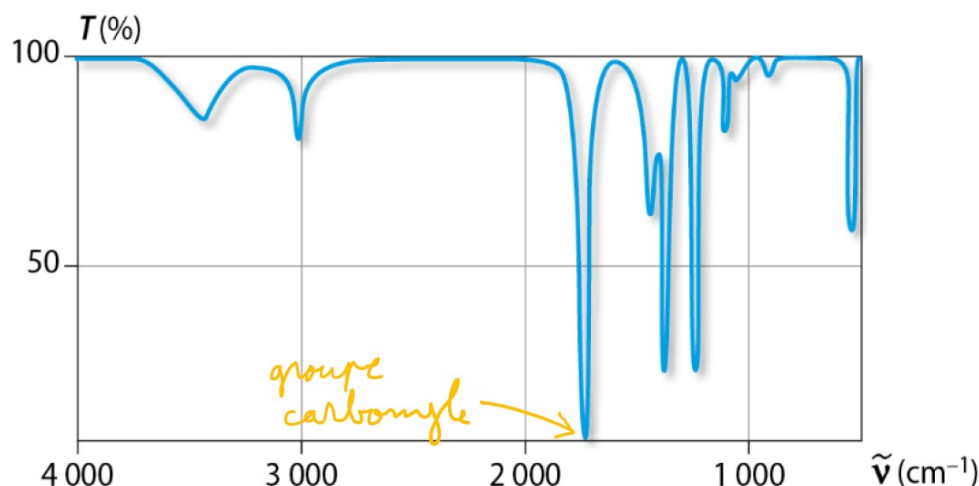
Partie 1 : Identification d'un composé à partir d'une formule chimique :

On considère une molécule de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Dans son spectre IR, on observe une large bande d'absorption entre 3200 et 3400 cm^{-1} .

- 1) Quelle est la formule semi-développée de cette molécule ? Justifier.
- 2) comment se nomme-t-elle ?

Partie 2 : Identification d'un composé à partir d'un spectre :

On donne ci-dessous le spectre d'absorption d'une molécule organique :



- 1) A quelle famille de composés appartient la molécule à identifier ?
- 2) quelle est la formule générale de cette famille ?

Correction d'exercice 1:

1) déduire que $\mu = \frac{M_H \times M_{Cl}}{(M_H + M_{Cl}) \times N_A}$

$$\mu_{H-Cl} = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_H \times m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \dots\dots (1) \text{ avec : } \mu : \text{ la masse réduite et } m : \text{ la masse.}$$

On a : $M_H = m_H \times N_A$ et $M_{Cl} = m_{Cl} \times N_A$ avec : M : masse molaire et N_A : Nombre d'Avogadro

On remplace dans l'expression (1) m_H par $\frac{M_H}{N_A}$ et m_{Cl} par $\frac{M_{Cl}}{N_A}$

$$\text{On obtient : } \frac{m_H \times m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{\frac{M_H}{N_A} \times \frac{M_{Cl}}{N_A}}{\frac{M_H}{N_A} + \frac{M_{Cl}}{N_A}} = \frac{\frac{M_H \times M_{Cl}}{N_A^2}}{\frac{M_H + M_{Cl}}{N_A}} \Rightarrow \mu = \frac{M_H \times M_{Cl}}{(M_H + M_{Cl}) \times N_A}$$

✓ Calcule la valeur de μ :

$$\mu = \frac{M_H \times M_{Cl}}{(M_H + M_{Cl}) \times N_A} \text{ avec } M_H = 1 \text{ g/mol ; } M_{Cl} = 35.5 \text{ g/mol et } N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Donc : } \mu = \frac{35.5}{36.45 \times 6.02 \times 10^{23}} \Rightarrow \mu = 1.61 \times 10^{-24} \text{ g} = 1.61 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

2) Calcule de la fréquence de vibration ν :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \Rightarrow \nu = c \cdot \bar{\nu} \text{ avec } c = 3 \times 10^8 \text{ m/s} = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s et } \bar{\nu} = 2890 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \nu = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s} \times 2890 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \nu = 8670 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ (hz)}$$

3) Calcule de la constante de rappel k de la liaison H-Cl :

$$\text{On applique la loi de Hooke : } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4 \pi^2 \mu \nu^2$$

$$\Rightarrow k = 4\pi^2 \times 1.61 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (8670)^2 \times 10^{20} \text{ s}^{-1} \Rightarrow k = 477.7 \text{ Kg/s}^2 \text{ ou N/m}$$

4) Calcule de nombre d'onde $\bar{\nu}$ du pic d'absorption de la liaison D-Cl :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } k = 477.7 \text{ kg/s}$$

$$\mu_{D-Cl} = \frac{M_D \times M_{Cl}}{(M_D + M_{Cl}) \times N_A} \text{ avec } M_D = 2 \text{ g/mol et } M_{Cl} = 35.5 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{2 \times 35.45}{37.45 \times 6.02 \times 10^{23}} \Rightarrow \mu = 3.14 \times 10^{-24} \text{ g} = 3.14 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}} \sqrt{\frac{477.7 \text{ kg/s}}{3.14 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \Rightarrow \bar{\nu} = 2069.2 \text{ cm}^{-1}$$

Correction Exercice 2:

Partie 1 :

1) La bande large à $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ correspond à un groupe hydroxyle O-H

Donc la molécule est appartenne de la famille : **alcool**.

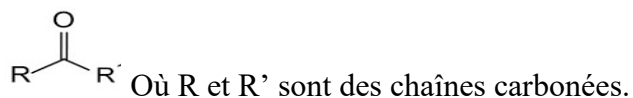
La formule semi-développée est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

2) Le nom de la molécule est : **éthanol**.

Partie 2 :

1) La bande au voisinage de 1700 cm^{-1} montre la présence d'un groupe carbonyle (C=O). Donc cette molécule pourrait être une **cétone** ou un **aldéhyde**. Puisqu'il **n'y a pas** la bande qui situe entre $2700\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ qui caractérise la présence d'une liaison C-H d'un aldéhyde ; on dit que la molécule inconnue est donc la **cétone**.

2) La formule générale de la famille cétone est :



***Chapitre 5 : Spectroscopie
de Résonance Magnétique
Nucléaire (RMN)***

I. Généralités

La spectroscopie de **résonance magnétique nucléaire (RMN)** est une méthode d'analyse structurale. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement dans le domaine des **fréquences radio (60 - 700 MHz)** et correspondant à des longueurs d'onde comprises entre **10 cm et 6 m** par un **noyau atomique** dans un **champ magnétique fort**. Elle s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul.

La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse et de détermination de la structure des composés ou des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques. Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. Elle revêt une importance particulière en chimie organique, biochimie, chimie macromoléculaire (polymères, gels...), biologie minérale (verres, céramiques...) ; dans les domaines agroalimentaire (contrôle de qualité), pharmaceutique et surtout dans le domaine médical pour l'imagerie médicale RMN (dite IRM) ...

II. Interaction spin / champ magnétique pour un noyau

II.1 Principe de RMN

La spectroscopie RMN repose sur la propriété appelée **magnétisme nucléaire**, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique extérieur et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

- Les noyaux possédant un spin non nul se comportent comme de petits dipôles magnétiques. En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique B_0 , les moments magnétiques prennent des orientations quantifiées imposées par la mécanique quantique, mais s'orientent préférentiellement selon la direction du champ, en adoptant deux états possibles (parallèle et antiparallèle), avec une légère prédominance de l'état parallèle. (voir figure).

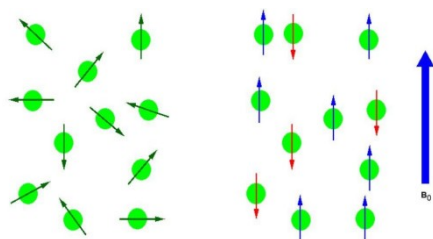


Figure 4.1 : Effet du champ magnétique externe sur l'alignement des spins.

Selon les lois de la mécanique quantique, seules certaines orientations discrètes de ces vecteurs sont autorisées. Dans le cas du proton, deux orientations sont permises : parallèle et antiparallèle.

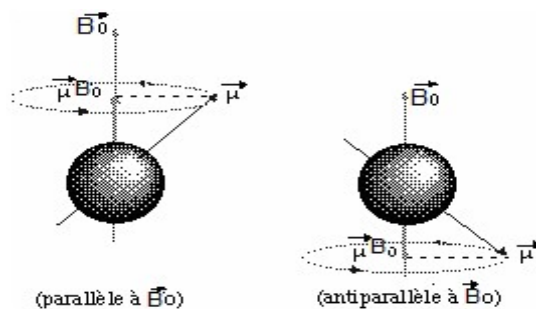


Figure 4.2 : Précession de Larmor du moment magnétique d'un proton sous l'effet du champ B_0 .

Lorsqu'un noyau possède un spin nucléaire non nul, il se comporte comme un petit aimant. En présence d'un champ magnétique externe B_0 , son moment magnétique peut s'orienter selon des directions quantifiées. Pour un noyau de spin $I = 1/2$, deux orientations sont possibles, caractérisées par les valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ du nombre quantique magnétique (m_I).

II.2 Spin nucléaire

Le spin nucléaire est une grandeur quantique intrinsèque du noyau, associée à son moment cinétique et à son moment magnétique. Il ne correspond pas à une rotation classique des électrons autour du noyau, mais à une propriété quantique propre aux nucléons (protons et neutrons). Ce spin est à l'origine du moment magnétique nucléaire, responsable du phénomène de résonance magnétique nucléaire.

En effet, certains d'entre eux se comportent comme un petit aimant. Puisque les noyaux sont chargés, une charge électrique en rotation engendre un champ magnétique.

Le nombre quantique de spin I peut prendre des valeurs égales à $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Un noyau est observable en résonance magnétique nucléaire (RMN) si son spin nucléaire est non nul ($I \neq 0$).

En général, les noyaux de nombre de masse impair (A impair) possèdent un spin non nul et sont donc actifs en RMN, tandis que les noyaux de nombre de masse pair (A pair) peuvent avoir un spin nul ou entier selon leur structure nucléaire.

Lorsqu'un noyau de spin non nul est placé dans un champ magnétique externe B_0 , il peut adopter plusieurs orientations quantifiées, auxquelles correspondent des niveaux d'énergie distincts.

Exemples :

Pour : ^1H ($A=1$ et $Z=1$), ^{19}F ($A=19$ et $Z=9$), ^{13}C ($A=13$ et $Z=6$), ^{31}P ($A=31$ et $Z=15$) $\rightarrow I = \frac{1}{2} \rightarrow$ donneront un signal dans RMN.

Pour : ^{11}B ($A=11$ et $Z=5$), ^{23}Na ($A=23$ et $Z=11$) $\rightarrow I = \frac{3}{2} \rightarrow$ donneront un signal dans RMN.

Pour : ^2H ($A=2$ et $Z=1$), ^{14}N ($A=14$ et $Z=7$) $\rightarrow I = 1 \rightarrow$ donneront un signal dans RMN.

Pour : ^{12}C ($A=12$ et $Z=6$), ^{16}O ($A=16$ et $Z=8$) $\rightarrow A$ et Z sont paires $\rightarrow I = 0 \rightarrow$ pas de signal dans RMN, donc ne peuvent pas être étudiés par RMN.

Remarques :

- Si les atomes ont le même numéro atomique Z mais un nombre de nucléons A différents, ils sont **isotopes**.

- **L'abondance isotopique** d'un isotope est la fraction molaire de cet isotope dans le mélange exprimée en %. La somme des abondances isotopiques est égale à 100.

La composition isotopique d'un élément est constituée des valeurs des abondances isotopiques des isotopes qui le composent.

- La sensibilité varie suivant les noyaux. Ainsi, le proton ^1H (abondance isotopique 99.98%), le noyau ^{31}P (abondance isotopique 100%), le noyau ^{19}F (abondance isotopique 100%) et le noyau ^{79}Br (abondance isotopique 50.5%) sont plus faciles à détecter que le noyau ^{13}C en raison de sa faible abondance isotopique (1.1%). Les deux principaux noyaux étudiés en RMN sont le proton ^1H et le carbone ^{13}C , parce qu'ils entrent dans la plupart des molécules organiques et inorganiques.

III. Théorie de Bloch pour un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$

La théorie de Bloch permet de décrire le comportement des noyaux possédant un spin nucléaire dans un champ magnétique externe. Elle constitue la base théorique de la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Dans le cas le plus simple, celui d'un noyau de spin : $I = \frac{1}{2}$

Comme le proton ^1H , le noyau possède un moment magnétique nucléaire et se comporte comme un petit dipôle magnétique.

La théorie de Bloch permet d'expliquer :

- ✓ l'orientation des spins nucléaires ;
- ✓ la précession des noyaux ;
- ✓ l'absorption de l'énergie radiofréquence ;
- ✓ le phénomène de relaxation ;
- ✓ la formation du signal RMN.

III.1 Moment magnétique nucléaire

Le moment magnétique résultant ($\vec{\mu}$), orienté selon l'axe de rotation, est proportionnel à le moment cinétique angulaire $\vec{P}$, tel que : $\vec{\mu} = \gamma \vec{P} = \gamma \hbar \vec{I} = \gamma \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$ Avec :

γ : Rapport gyromagnétique dépendant du noyau.

$\vec{I}$: Vecteur du moment cinétique

I : Opérateur ou vecteur de spin.

$\hbar$: Constante de Planck réduite $= \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34}$ (J.s).

h : Constante de Planck $= 6.62 \times 10^{-34}$ (kg m² s⁻¹) ou (J.s).

Dans le cas de projection sur l'axe z (cas le plus utilisé en RMN) : $\mu_z = \gamma \hbar m_I$

Avec $m_I = -I, \dots, +I$. C'est cette relation qui donne les niveaux d'énergie.

III.2 Niveaux d'énergie du noyau

Les différentes orientations de spin correspondent à deux niveaux d'énergie :

Le **niveau α** de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.

Le **niveau β** d'énergie plus élevée où le moment magnétique est antiparallèle au champ extérieur.

Le niveau α est plus peuplé que le niveau β . Pour observer un signal, il faut provoquer une transition du niveau α vers β . Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (**60 - 700 MHz**).

Par exemple, la figure ci-dessous représente la différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau de ^1H selon la puissance du champ magnétique externe.

Pour le noyau ^1H : $I = \frac{1}{2} \Rightarrow m_I = +\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ notés respectivement alpha et bêta.

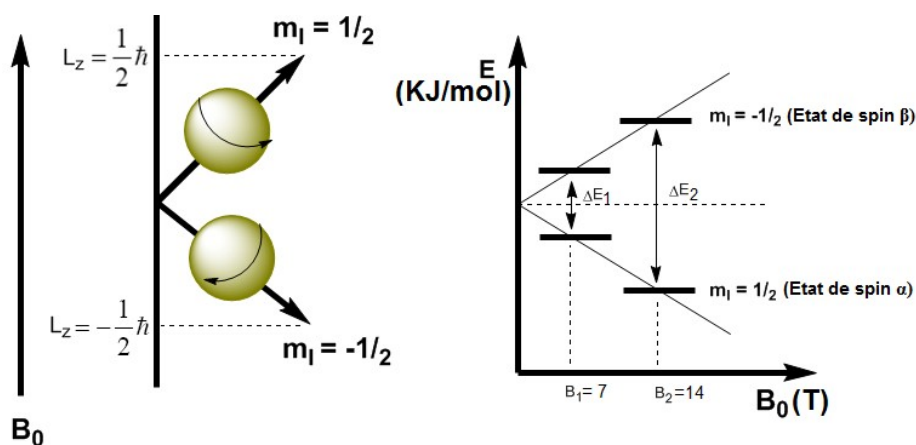


Figure 4.3 : Évolution de la différence d'énergie ΔE entre les états de spin selon l'intensité du champ B_0 .

À l'équilibre, la majorité des noyaux occupent l'état fondamental α , légèrement plus stable.

Lorsqu'on applique une onde radio de fréquence : $\nu = \nu_0$; les noyaux absorbent l'énergie électromagnétique et passent du niveau α vers le niveau β .

La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν_0 particulière, appelée **fréquence de résonance** ou fréquence de **Larmor**. Ce phénomène (l'absorption) s'appelle résonance magnétique nucléaire (RMN).

- L'énergie potentielle est modifiée par couplage et sa valeur devient : $\vec{E} = -\mu\vec{B}_0$
- La différence d'énergie ΔE entre les deux états (α et β) proportionnelle à l'intensité du champ magnétique B_0 selon les relations suivantes :

$$E = h\nu_0 = -\mu B_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} I B_0$$

$$\Rightarrow E_\alpha = -\mu B_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} I B_0 = -\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$E_{\beta} = -\mu B_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} I B_0 = +\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$\text{Donc : } \Delta E = E_{\beta} - E_{\alpha} = \frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 - \left(-\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \right) = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$\text{Alors : } \nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

Remarque importante :

Le principe de la RMN du proton ^1H (RMN ^1H) consiste à :

- Utiliser un champ magnétique B_0 pour orienter les "spins" nucléaires des atomes.
- Exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins.
- Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

III.3 Précession du moment magnétique

Sous l'action du champ magnétique B_0 , le moment magnétique nucléaire n'est pas parfaitement fixe. Il effectue un mouvement de rotation autour de l'axe du champ magnétique appelé mouvement de précession.

Ce mouvement est comparable à celui d'une toupie tournant autour d'un axe vertical.

La vitesse angulaire de cette précession est appelée pulsation de Larmor : $\omega_0 = \gamma B_0$ avec :

ω_0 : pulsation de Larmor (rad.s^{-1}).

γ : rapport gyromagnétique.

B_0 : champ magnétique externe.

III.4 Relaxation des noyaux

Après l'arrêt de l'excitation radiofréquence, les noyaux reviennent progressivement à l'état d'équilibre. Ce phénomène est appelé relaxation.

On distingue deux types principaux :

A) Relaxation longitudinale T_1

Elle correspond au retour des populations nucléaires vers l'équilibre énergétique selon l'axe du champ B_0 . Elle est appelée relaxation spin-réseau.

B) Relaxation transversale T_2

Elle correspond à la perte de cohérence entre les spins dans le plan perpendiculaire au champ B_0 . Elle est appelée relaxation spin-spin.

III.5 Aimantation macroscopique

Dans un échantillon contenant un très grand nombre de noyaux, les moments magnétiques individuels donnent naissance à une aimantation résultante notée : $\mathbf{M}_0$

À l'équilibre, cette aimantation est dirigée selon l'axe du champ magnétique externe B_0 .

L'application d'une impulsion radiofréquence modifie l'orientation de cette aimantation, ce qui permet la détection du signal RMN.

IV. Principe de l'obtention du spectre RMN

IV.1 Appareillage

L'étude RMN nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre RMN.

Il existe 2 types d'appareils :

Le spectromètre à balayage ou à onde continue (continuous-wave (cw)).

Le spectromètre par transformée de Fourier (FT-NMR).

Un spectromètre RMN comprend les éléments suivants :

- **Un aimant ou électro-aimant** extrêmement puissant pour créer un champ magnétique B_0 :

L'élévation de température nécessite la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant.

Pour des champs importants (2 tesla et plus), on a recours à des aimants supraconducteurs utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide.

Les appareils de routine actuels utilisent des électro-aimants dont les champs magnétiques valent 1.41, 2.11, 5.87 et 11.74 Tesla correspondant respectivement à 60, 90, 250 et 500 MHz, pour la résonance du proton.

- **Une unité (un générateur) de balayage de fréquence** dans tout le domaine des absorptions : pour soit on fait varier la fréquence, soit B_0 (selon le type d'appareil).

- **Un générateur de source** de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (ondes radio).

- **Une cellule (un support) contenant l'échantillon** : permet de situer l'échantillon par rapport au champ principal à la bobine d'émission et à celle de réception.

- **Un émetteur de fréquence radio** : il s'agit d'une bobine alimentée par un courant alternatif. Le tube contenant l'échantillon est placé dans une sonde, qui contient les bobines d'émission et de réception, et sur un support spécial « spinner » qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but d'améliorer l'homogénéité du champ.

- **Un détecteur (récepteur de radiofréquence)** : permet de mesurer la quantité de radiation absorbée par la cellule.

- **Un enregistreur et son intégrateur** : permet de tracer l'énergie absorbée en fonction de la fréquence.

La figure ci-dessous représente le schéma de principe d'un spectromètre RMN.

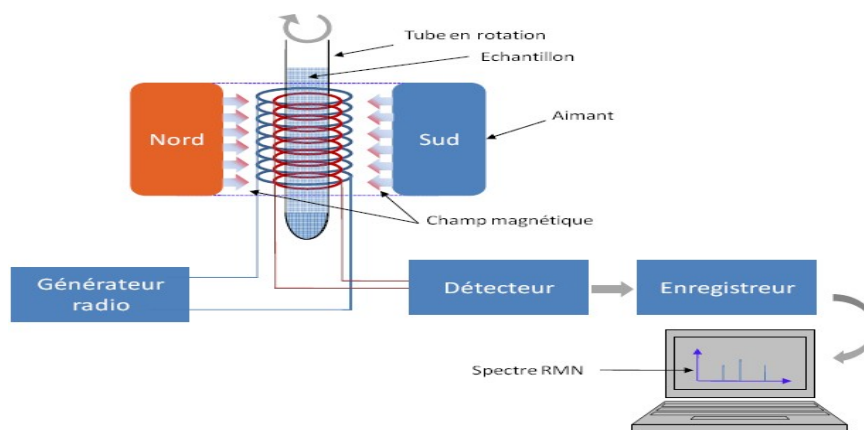


Figure 4.4 : Fonctionnement général d'un appareil de RMN en solution.

IV.2 Echantillonnage

Pour l'étude en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant. La quantité de produit nécessaire pour la RMN du proton est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique.

Le solvant choisi doit être dépourvu d'hydrogènes. En effet, les protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné.

Solvants employés : CCl_4 , CDCl_3 ; CD_3COCD_3 ; CD_3OD ; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; D_2O ; DMSO-d_6 ...

En RMN^1H , on utilise des solvants deutérés afin d'éviter les signaux intenses des protons du solvant, car un ou plusieurs de leurs atomes d'hydrogène ordinaires (protons) sont remplacés par l'isotope stable du deutérium (^2H ou D).

Cette substitution ne modifie pratiquement pas les propriétés chimiques des solvants, mais leur confère des propriétés physiques légèrement différentes.

Les appareils de RMN^1H sont réglés de manière à ne pas détecter le deutérium, car celui-ci possède une fréquence de résonance différente de celle du proton ^1H .

Un pic relatif au solvant est quand même observé, il est dû à l'impureté de ^1H présente dans le solvant deutéré. Par exemple dans le cas de CDCl_3 , un pic est observé à 7.26 ppm, il est dû à l'impureté CHCl_3 présente dans CDCl_3 .

IV.3 Spectre RMN

IV.3.1 Constituants d'un spectre RMN^1H

Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins. Chaque signal correspond à un groupe de protons équivalents.

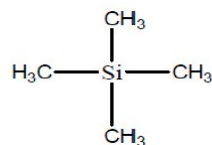
En ordonnée : intensité du signal RMN (en unités arbitraires (u.a) ou %).

En abscisse : une grandeur liée à la fréquence de résonance du proton, appelée déplacement chimique δ (en ppm), l'axe étant orienté de droite à gauche.

L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes influe sur :

- La position du signal, repérée en abscisse par la valeur de déplacement chimique δ .
- La multiplicité du signal : c'est le nombre de pics le composant.
- Une courbe d'intégration se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs.
- L'origine de l'axe des abscisses est sur le signal du TMS (tétraméthylsilane) ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), car il donne un signal intense même à faible dose. Il est utilisé comme référence à la fois en RMN¹H et RMN¹³C pour les raisons suivantes :
 - Composé inerte chimiquement et volatil ($T_{\text{éb}}$ (température d'ébullition) = 27°C) et soluble dans les solvants organiques.
 - Il donne un seul signal intense en RMN¹H par ce qu'il est constitué de 12 atomes H équivalents blindés par rapport à la plupart des atomes de H des autres composés organiques. (en RMN¹³C il possède 4 atomes de carbone (C) équivalents).
 - Il est utilisé en petite quantité.
 - Il sert d'origine dans l'échelle des déplacements chimiques à la droite ($\delta = 0$), sa fréquence de résonance est inférieure aux fréquences des composés organiques.
 - Il présente une constante d'écran élevée.

La formule développée de TMS est représentée ci-dessous :



IV.3.2 Courbe d'intégration

Dans un spectre RMN, l'intensité d'un signal est mesurée par sa surface. La courbe d'intégration sur le spectre RMN est constituée de paliers successifs, dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons (H) équivalents responsables du signal correspondant.

Exemple : Spectre RMN¹H du formiate de méthyle ($\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$) :

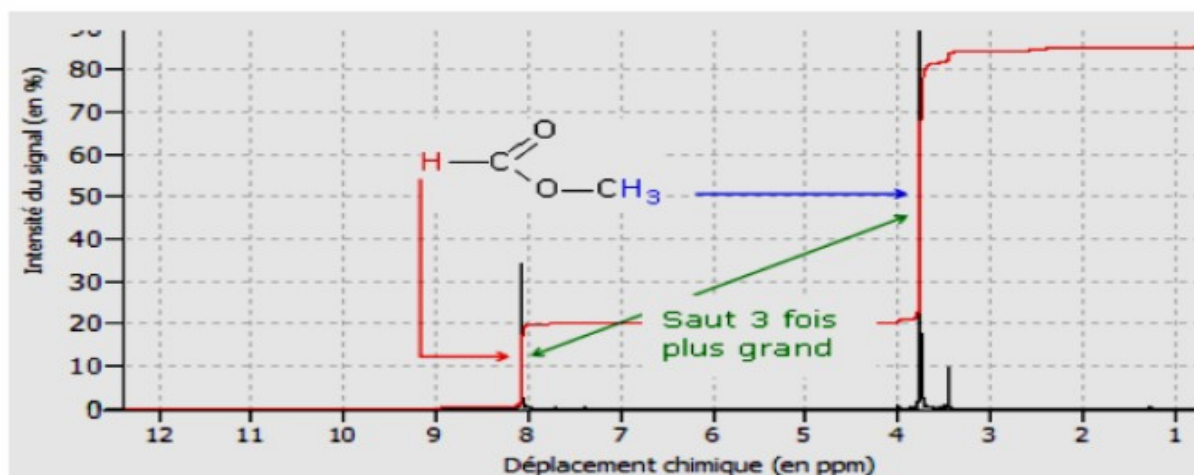


Figure 4.5 : Spectre RMN¹H du formiate de méthyle ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) et analyse de ses sauts d'intégration.

V. Déplacement chimique

V.1 Définition de déplacement chimique

Expérimentalement, au lieu de mesurer la fréquence de résonance des protons, on mesure le déplacement chimique (noté δ). Pour cela, on utilise une molécule de référence par rapport à laquelle les pics sont mesurés appelée **tétraméthylsilane (TMS)** utilisée comme référence. Son unité est **ppm** (parties par million). Si le signal est émis près du TMS on parle de champ fort : il y a blindage ; dans le cas contraire, il y a déblindage

Le déplacement chimique δ est caractéristique de l'environnement du proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même δ . Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ .

- ❖ Le champ local est différent (légèrement inférieur) au champ magnétique extérieur (B_0). Pour quantifier ce décalage, on emploie le déplacement chimique qu'est défini comme suit : $\delta = \frac{\nu_{\text{sub}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6$ (en ppm)

Avec : ν_{subs} = fréquence de résonance du proton dans la molécule étudiée en Hz.

ν_{ref} = fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence (TMS) en Hz.

ν_0 = fréquence de résonance du proton isolé en Hz (proportionnelle au champ magnétique B_0) appelé aussi fréquence d'appareil.

10^6 : facteur multiplicatif (pour obtenir des valeurs sans puissance).

- ❖ Le déplacement chimique augmente si un atome ou un groupe d'atomes voisin du proton est très électronégatif.

Composé CH_3-x	CH_3-H	CH_3-I	CH_3-Br	CH_3-Cl	CH_3-F
Électronégativité de x	2.1	2.5	2.8	3.1	4
δ	0.23	2.16	2.68	3.05	4.26

- ❖ Le déplacement chimique d'un proton dépend de :
 - ✓ Essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent).
 - ✓ Des substituants portés par cet atome.
 - ✓ De la nature des atomes adjacents et des substituants portés par ces derniers (OH, Cl, NO_2 ...).

Le tableau suivant illustre des déplacements chimiques δ du proton entre 0 et 12 ppm :

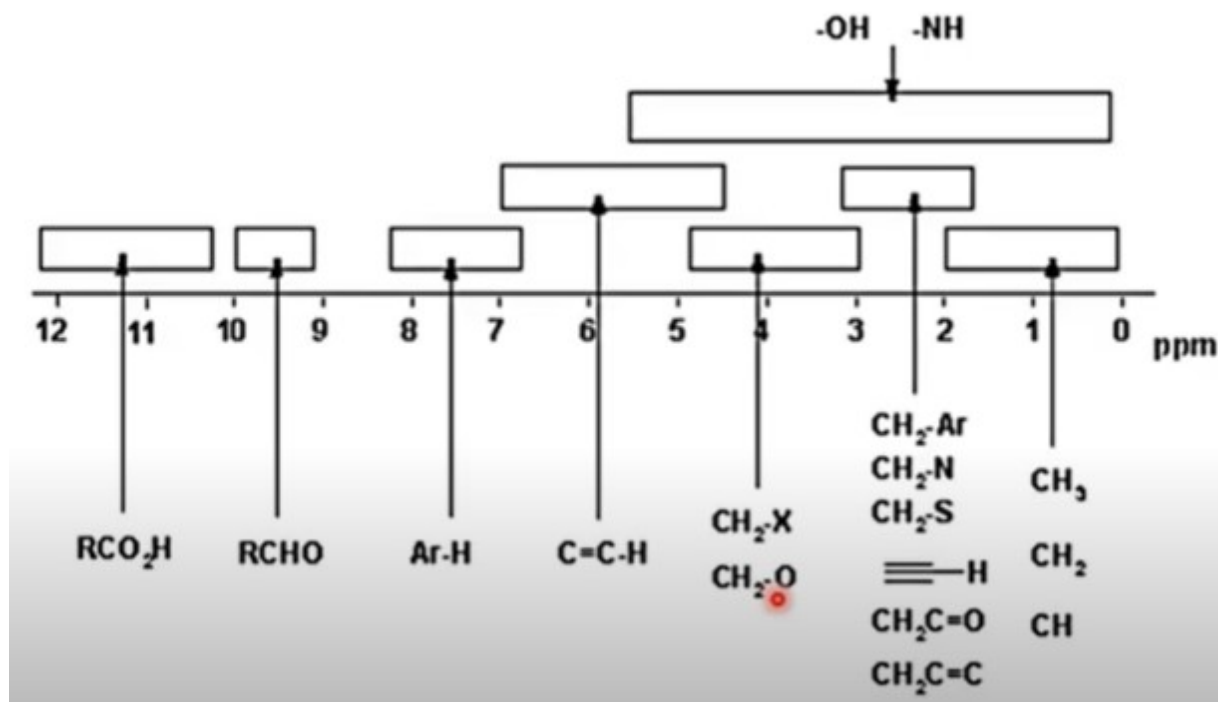


Figure 4.6 : Échelle des déplacements chimiques (δ en ppm) selon l'environnement du proton.

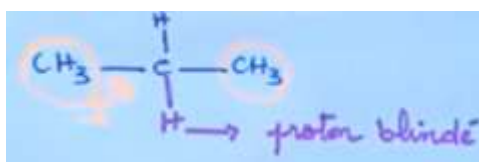
V.2 Facteurs influençant le déplacement chimique

V.2.1 Effets électroniques

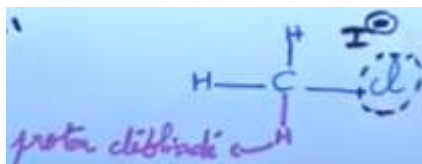
Un effet électronique donneur ou groupement électrodonneur, augmente la densité électronique autour de H, donc **blinde** les protons et le signal se déplace vers les **faibles δ** .

Un effet électronique attracteur ou groupement électroattracteur, diminue la densité électronique autour de H, donc **déblinde** les protons et le signal se déplace vers les **grands δ** .

Exemple : $R-CH_2-R$ (R : groupement alkyl donneur) $\rightarrow \delta$ (1.2 – 1.4 ppm) .



$R-CH_2-X$ (X : halogène attracteur) $\rightarrow \delta$ (3.1 – 3.7 ppm) .



V.2.2 Liaison hydrogène

- Les liaisons hydrogène intermoléculaire (entre 2 molécules) provoquent le déblindage (δ augmente) (de façon légère).
- Les liaisons hydrogène intramoléculaire (dans la même molécule) peuvent affecter δ , mais de manière variable.

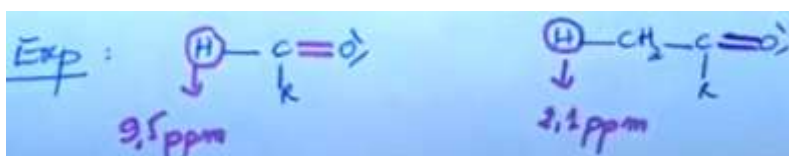
- Les protons liés à des atomes électronégatifs tels que l'oxygène ou l'azote (groupes O–H et N–H) participent à des liaisons hydrogène, souvent de nature dynamique (intermoléculaire ou intramoléculaire). Ces interactions provoquent un déblindage et rendent leur signal RMN généralement large (élargi) et parfois difficile à résoudre.

En conséquence, ces protons résonnent sur un large domaine de déplacement chimique δ , dépendant fortement des conditions expérimentales (solvant, concentration, température). Par exemple, le proton O–H peut apparaître approximativement entre 0.5 et 7 ppm, voire au-delà dans certains cas.

De plus, en raison des échanges rapides de protons, ces signaux apparaissent souvent sous forme de pics larges et peu structurés, sans couplage observable avec les protons voisins.

V.2.3 Anisotropie (présence des doubles liaisons)

- La présence des doubles liaisons provoque le déblindage des protons ; effet dépend de la position du proton (anisotropie des courants π).
- Plus le H est éloigné de la double liaisons, plus le déblindage diminue.



VI. Noyaux blindés et déblindés

Généralement, au sein d'une molécule, chaque atome de H (noyau) se trouve dans un environnement qui est constitué par :

- Les électrons engagés dans la liaison covalente de l'hydrogène avec un autre atome.
- Les électrons des atomes voisins.

Voici une version réécrite, corrigée et enrichie en paragraphes, avec des exemples concrets de densité électronique élevée et faible intégrés de façon pédagogique.

Lorsqu'une molécule est soumise à un champ magnétique externe (B_0), ce champ agit sur les noyaux atomiques mais également sur les électrons qui les entourent. Les électrons, en réponse à ce champ, entrent en mouvement et génèrent des courants électroniques induits (courants de Larmor). Ces courants produisent un champ magnétique local (B_{loc}) qui s'oppose généralement au champ externe (B_0). Le noyau ne ressent donc pas directement (B_0), mais un champ résultant appelé champ effectif (B_{eff}).

Le champ effectif est donné par la relation : $B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$

où (σ) est la constante d'écran, directement liée à la répartition des électrons autour du noyau. Plus la densité électronique est importante, plus l'effet d'écran est fort, et plus le champ effectif ressenti par le noyau diminue.

La densité électronique correspond à la quantité d'électrons présents autour d'un noyau atomique. Elle joue un rôle fondamental en RMN car elle détermine le degré de protection du noyau contre le champ magnétique externe.

Lorsque la densité électronique est élevée, les électrons entourent fortement le proton et génèrent un champ local important. Ce champ local compense en grande partie le champ externe, ce qui diminue le champ effectif (B_{eff}). Le proton est alors blindé.

Exemple : le méthane CH_4

Dans CH_4 , le carbone n'est lié qu'à des hydrogènes peu électronégatifs. Il n'y a pas d'atome fortement attracteur d'électrons. La densité électronique autour des protons est donc relativement élevée.

Résultat : les protons sont bien protégés → signal à faible déplacement chimique ($\approx 0.8 - 1.5$ ppm).
À l'inverse, lorsque la densité électronique est faible, les électrons sont attirés vers des atomes plus électronégatifs, ce qui diminue la protection du proton. Le champ local devient plus faible, donc le champ effectif (B_{eff}) augmente et se rapproche de (B_0) ; car le champ local opposé diminue. Le proton est alors déblindé.

Exemple : le chlorométhane CH_3Cl

Dans CH_3Cl , le chlore est un atome fortement électronégatif. Il attire les électrons de la liaison C–Cl vers lui, ce qui appauvrit la densité électronique autour des hydrogènes.

Résultat : les protons sont déblindés → signal à déplacement chimique plus élevé ($\approx 3 - 4$ ppm).

Le champ local (B_{loc}) est donc le champ magnétique créé par les électrons en mouvement autour du noyau, tandis que le champ effectif (B_{eff}) est le champ réellement ressenti par le noyau. Ce dernier dépend directement de l'équilibre entre le champ externe et le champ généré par la densité électronique.

Ainsi, en RMN^1H , la position d'un signal dépend directement de l'environnement électronique du proton :

- ✓ une forte densité électronique entraîne un blindage et un signal à faible déplacement chimique (champ fort).
- ✓ une faible densité électronique entraîne un déblindage et un signal à fort déplacement chimique (champ faible).

L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du proton, donc de la structure chimique du composé, et en particulier est très sensible à la présence d'électrons π ou d'électrons libres.

L'effet d'écran est quantifié au moyen de la constante d'écran sigma (σ) (directement proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau).

$$\text{Donc : } \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_{\text{eff}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

- Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent pour le même champ : ils sont dits équivalents.

La figure suivante représente la relation entre champ magnétique, blindage électronique et valeur de δ (en ppm).

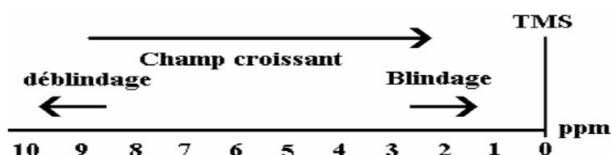


Figure 4.7 : Relation entre champ magnétique, blindage électronique et valeur de δ (en ppm).

VII. Couplage spin-spin et structure hyperfine

VII.1 Groupes de proton et protons équivalents

Des protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique (résonnent strictement à la même fréquence). On considère des protons comme équivalents s'ils sont portés par le même atome de carbone, par exemple : CH_3Br , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$... ; ou s'ils sont portés par des atomes de carbone impliqués dans une relation de symétrie dans la molécule, par exemple : $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$...

Les protons chimiquement équivalents ont le même déplacement chimique (représentés par le même signal).

Le nombre de signaux est égal au nombre de groupes d'atomes (protons) équivalents.

Exemples :

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 1 seul signal

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ 2 signaux

VII.2 Multiplicité des signaux (règle de (n+1) uplets)

Le signal de résonance d'un proton peut être constitué d'un pic unique appelé singulet, ou de multiplets. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Deux protons sont dits **voisins** s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples (voir figure).

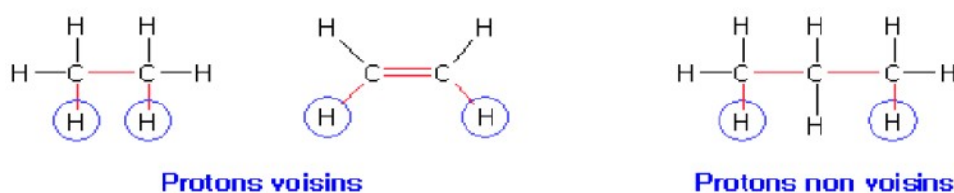
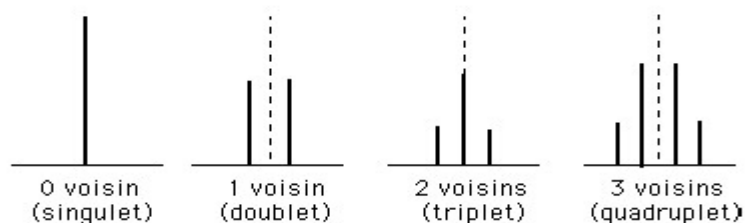


Figure 4.8 : Règle des trois liaisons : définition de protons voisins en spectroscopie RMN¹H.

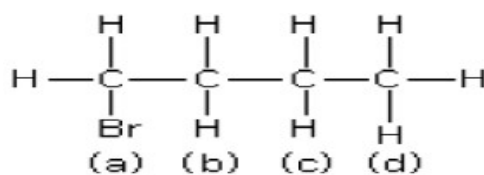
Un proton ou un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons équivalents voisins (b) (non équivalents au groupe) présente un signal de résonance constitué de (n+1) pics appelés multiplet (voir figure). L'absence de proton voisin donne un singulet, un voisin donne un doublet, deux voisins donnent un triplet, ... etc.

Les intensités relatives des raies et le nombre de pics selon le nombre de voisins, se déduisent du **triangle de Pascal** :

nombre de voisins	nombre de pics et intensité relative	Nom du signal
0	1	singulet
1	1 - 1	doublet
2	1 - 2 - 1	triplet
3	1 - 3 - 3 - 1	quadruplet
4	1 - 4 - 6 - 4 - 1	quintuplet
5	1 - 5 - 10 - 10 - 5 - 1	sextuplet
6	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1	septuplet

**Figure 4.9 :** Relation entre le nombre de protons voisins et la forme du signal RMN.

Exemple : pour le 1-bromobutane (C₄H₉Br)



Protons équivalents	Nombre de protons	Protons voisins	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	2	2	3	2
Protons du groupe (b)	2	4	5	2
Protons du groupe (c)	2	5	6	2
Protons du groupe (d)	3	2	3	3

La représentation graphique des pics de la molécule précédente est la suivante :

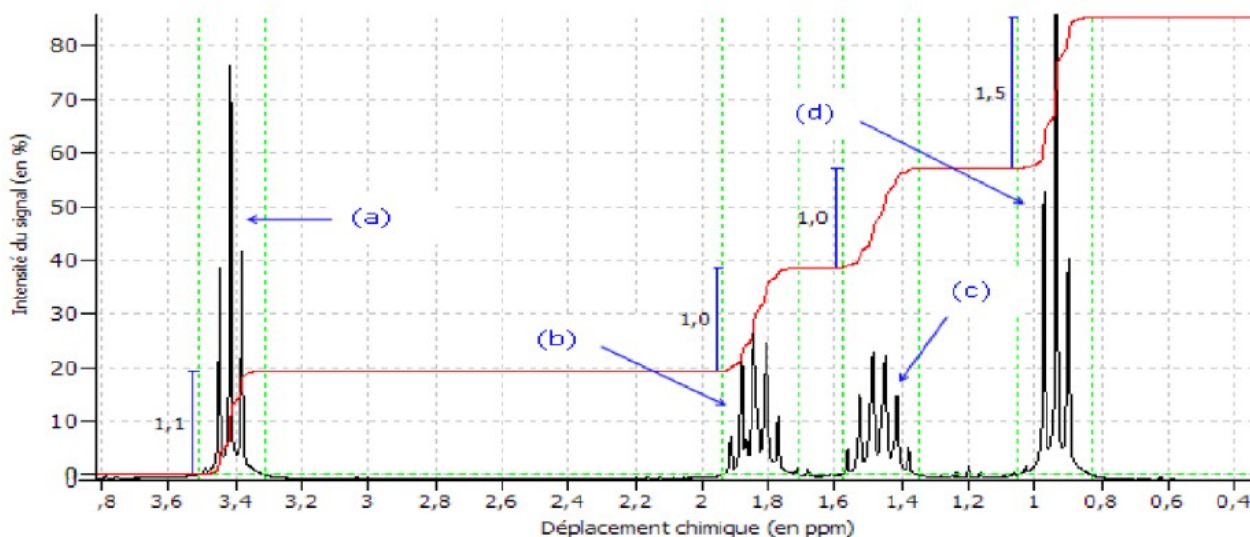


Figure 4.10 : Identification des signaux et calcul des rapports d'intégration sur un spectre RMN¹H.

VIII. Méthode d'analyse d'un spectre RMN¹H

En général, avant d'étudier un spectre de RMN¹H, il est souhaitable d'étudier le spectre IR et de déterminer les groupes fonctionnels présents dans la molécule. Ensuite, voici une méthode pour analyser un spectre de RMN :

1. Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
2. Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associés à chaque signal.
3. Analyser la multiplicité de chaque signal pour dénombrer les protons voisins pour chaque groupe de protons équivalents.
4. Utiliser une table de valeurs de déplacements chimiques pour vérifier la formule de la molécule.

La figure suivante présente le spectre RMN¹H du 2-méthylbut-1-ène : Il est constitué de quatre raies : singulet, quadruplet, singulet et triplet.

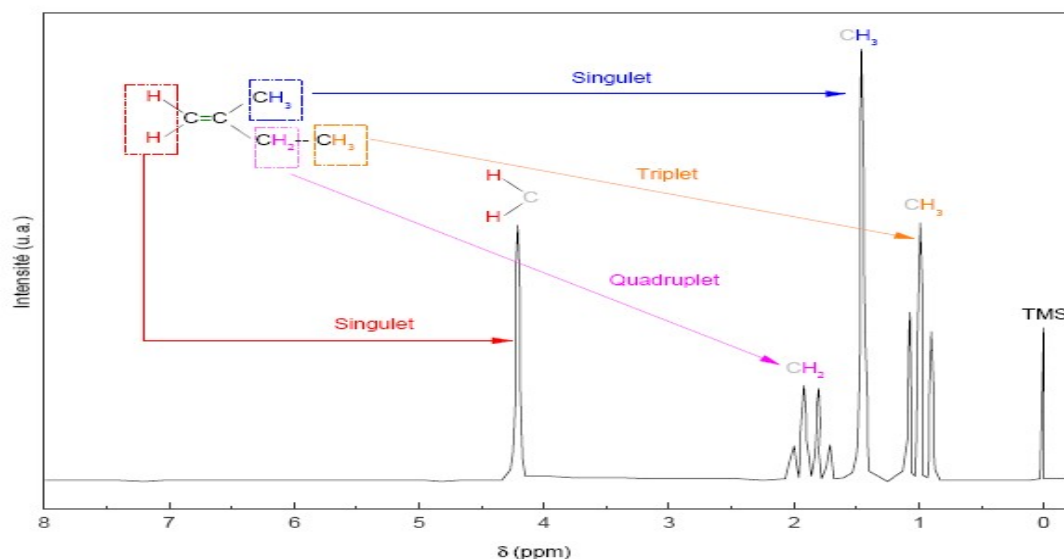
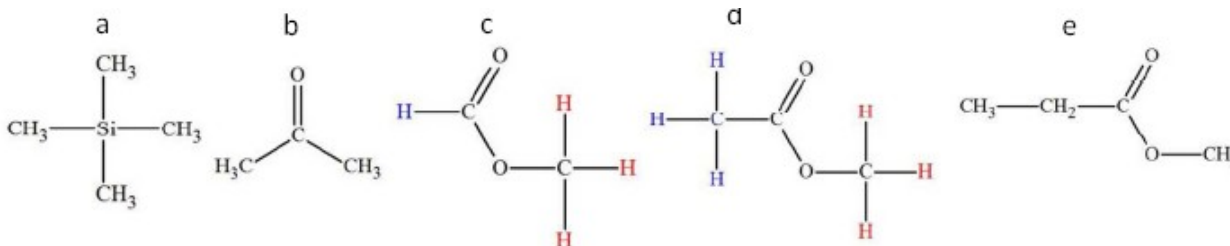


Figure 4.11 : Analyse spectrale d'une molécule organique : 2-méthylbut-1-ène.

Exercices corrigés

Exercice 1 :

- Combien de groupes de protons équivalents et non équivalents et prédire le nombre de signaux qui seront observés sur le spectre RMN¹H pour chaque molécule.



Exercice 2 :

A quelles valeurs de $\Delta\nu$ correspondent les déplacements chimiques suivants (TMS = 0) :

$$\delta = 3.34 \text{ ppm}$$

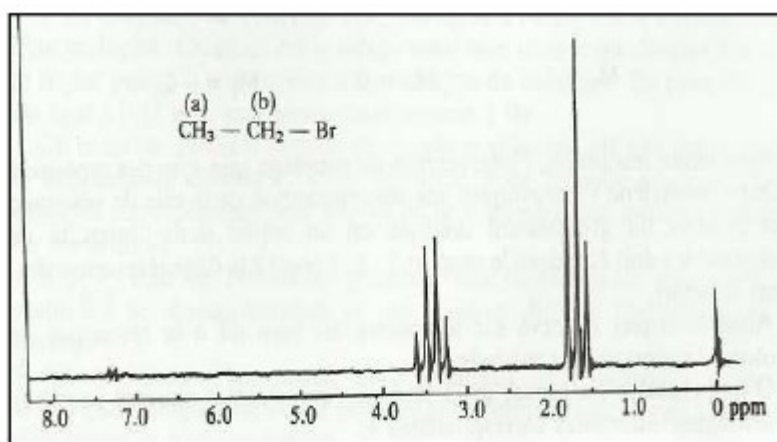
$$\delta = 2.06 \text{ ppm}$$

Selon que l'appareil fonctionne à 60 MHz ou 100 MHz.

Exercice 3 :

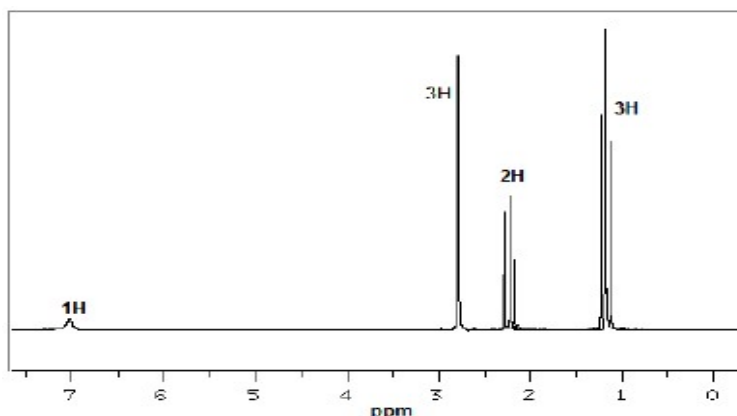
La figure ci-dessous représente le spectre RMN¹H de bromure d'éthyle (CH3-CH2Br), enregistré à 60 MHz avec le TMS comme référence.

- 1) Interpréter l'apparition du triplet et du quadruplet et justifier leurs attributions.
- 2) a) Évaluer à partir du spectre les déplacements chimiques δ (CH3) et δ (CH2) par rapport au TMS.
b) Convertir ces déplacements chimiques en unités de fréquence.
- 3) On considère la série CH3-CH2F, CH3-CH2Cl, CH3-CH2Br et CH3-CH2I.
- Prévoir comment doit varier le spectre du groupement éthyle et en particulier δ (CH3) et δ (CH2) lorsque l'on passe du composé fluoré au composé iodé.



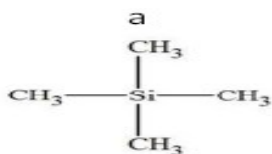
Exercice 4 :

Interpréter le spectre RMNH du N-méthylpropanamide ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$) présenté ci-après.



Correction d'exercice 1:

a) Molécule : Tétraméthylsilane (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$:



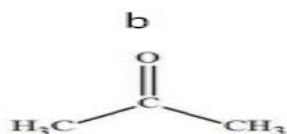
Il y a :

- ✓ 4 groupes CH_3 tous équivalents.
- ✓ Chaque CH_3 contient 3 H $\rightarrow 4 \times 3 = 12$ H équivalents.

Par conséquent :

- 1 seul signal RMN
- Intégration = 12 H

b) Molécule : Acétone ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$) :

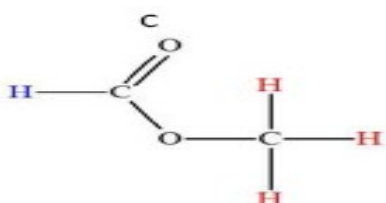


On a les deux groupes CH_3 sont symétriques ; donc équivalents chimiquement.

Par conséquent :

- 1 seul signal RMN
- 6 protons équivalents ($2 \times \text{CH}_3$) (intégration = 6 H)

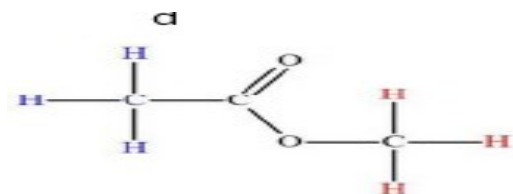
c) Molécule : $\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$ (formiate de méthyle ou méthanoate de méthyle) :



Groupe	Nombre de H	Environnement	Signal RMN
H-COO-	1 H	unique	1 signal
-OCH ₃	3 H	équivalents	1 signal

Par conséquent : 2 groupes non équivalent ; nombre total de signaux RMN ¹H : 2 signaux.

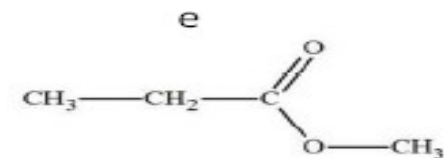
d) Molécule : CH₃-COO-CH₃ (Acétate de méthyle ou éthanoate de méthyle)



Groupe de protons	Équivalence	Signal RMN
CH ₃ -CO-	équivalents entre eux	1
-O-CH ₃	équivalents entre eux	1

Par conséquent : 2 groupes non équivalent ; nombre total de signaux RMN ¹H : 2 signaux.

e) molécule : CH₃-CH₂-COO-CH₃ (propanoate de méthyle)



Groupe de protons	Type de protons	Équivalence interne	Nombre de signaux
CH ₃ -	CH ₃ (3 H)	équivalents entre eux	1
-CH ₂ -CO	CH ₂ (2 H)	équivalents entre eux	1
-O-CH ₃	CH ₃ (3 H)	équivalents entre eux	1

Par conséquent : 3 groupes non équivalent ; nombre total de signaux RMN ¹H : 3 signaux.

Correction Exercice 2:

1) Pour $\nu_0 = 60$ MHz

$$\delta = \frac{\nu_{\text{sub}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ (en ppm)} \Rightarrow \delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \times 10^6$$

a) à $\delta = 3.34$ ppm

$$\Delta\nu = \frac{\delta \times \nu_0}{10^6} = \frac{3.34 \times 60 \times 10^6}{10^6} \Rightarrow \Delta\nu = 200.4 \text{ Hz}$$

b) à $\delta = 2.06$ ppm

$$\Delta\nu = \frac{\delta \times \nu_0}{10^6} = \frac{2.06 \times 60 \times 10^6}{10^6} \Rightarrow \Delta\nu = 123.6 \text{ Hz}$$

2) Pour $\nu_0 = 100$ MHz

a) à $\delta = 3.34$ ppm

$$\Delta\nu = \frac{\delta \times \nu_0}{10^6} = \frac{3.34 \times 100 \times 10^6}{10^6} \Rightarrow \Delta\nu = 334 \text{ Hz}$$

b) à $\delta = 2.06$ ppm

$$\Delta\nu = \frac{\delta \times \nu_0}{10^6} = \frac{2.06 \times 100 \times 10^6}{10^6} \Rightarrow \Delta\nu = 206 \text{ Hz}$$

Correction Exercice 3:

1) Pour $\text{CH}_3 \rightarrow 3$ H équivalents

Pour $\text{CH}_2 \rightarrow 2$ H équivalents

$\Rightarrow$ Le spectre RMN H doit être composé de deux signaux bien distinctes :

Triplet : pour CH_3 , par ce que le nombre de protons voisins est 2, donc le nombre de pics dans le premier signal est selon la règle de triangle est $n+1 = 2+1 = 3$.

quadruplet : pour CH_2 , par ce que le nombre de protons voisins est 3, donc le nombre de pics dans le deuxième signal est selon la règle de triangle est $n+1 = 3+1 = 4$.

2) a) $\delta_{\text{CH}_3} = 1.67$ ppm

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.4$ ppm

$$\text{b) : } \delta = \frac{\nu_{\text{sub}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ (en ppm)} \Rightarrow \delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \times 10^6$$

$$\nu_0 = 60 \text{ MHz} = 60 \times 10^6 \text{ Hz}$$

$$\Rightarrow \Delta\nu = \frac{\delta \times \nu_0}{10^6}$$

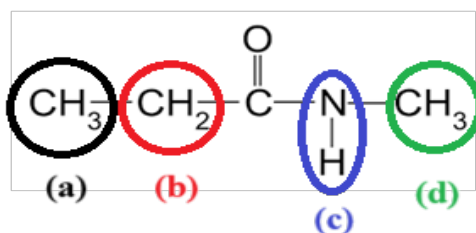
Pour $\delta_{\text{CH}_3} = 1.67$ ppm

$$\Delta\nu = \frac{1.67 \times 60 \times 10^6}{10^6} \Rightarrow \Delta\nu_{\text{CH}_3} = 100.2 \text{ Hz}$$

Pour $\delta_{\text{CH}_2} = 3.4$ ppm

$$\Delta\nu = \frac{3.4 \times 60 \times 10^6}{10^6} \Rightarrow \Delta\nu_{\text{CH}_2} = 204 \text{ Hz}$$

δ augmente ou déblindé si un atome ou un groupe d'atomes voisin du proton est très électronégatif, donc : $\delta_{\text{F}} > \delta_{\text{Cl}} > \delta_{\text{Br}} > \delta_{\text{I}}$

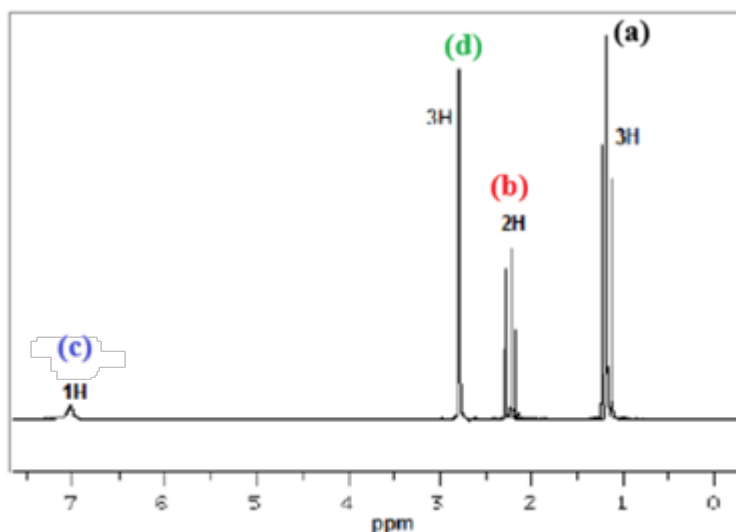
Correction Exercice 4 :

Groupe	Protons	Voisins (n)	Multiplicité	δ (ppm)	Intégration
(a) CH_3	3H	2	triplet	1.2	3H
(b) CH_2	2H	3	quadruplet	2.2	2H
(c) NH	1H	0	singulet large	7	1H
(d) CH_3	3H	0	singulet	2.8	3H

Dans le spectre RMN¹H du N-méthylpropanamide, le proton NH est un cas particulier car c'est un proton échangeable (avec l'eau ou le solvant). Théoriquement, il pourrait participer au couplage spin-spin : le groupe N-CH₃ pourrait apparaître en doublet et le NH en multiplet (type quadruplet) selon la règle (n+1).

Cependant, en pratique, cet échange est beaucoup plus rapide que le couplage RMN. Le couplage n'est donc pas observé de façon stable. Le signal du NH devient large et peu résolu (singulet large), et **il ne transmet plus son effet de couplage aux protons voisins (NH ne compté pas)**.

Ainsi, les protons échangeables comme NH ne sont généralement pas pris en compte dans la multiplicité : le groupe N-CH₃ apparaît comme un singulet et le NH comme un large singulet.



***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

- [2]. Yann Verchier, Anne-Laure Valette-Delahaye, Frédéric Lemaître; « Chimie générale » ; 2eme Edition, Maxi fiches, Dunod, Paris (2011).
- [3]. J.Mesplede; « Chimie, MPSI » ; Cours, Méthodes, Exercices résolus, Les nouveaux Précis, Bréal (2003).
- [4]. Michel Guymont; « Structure de la matière :Atomes, liaisons chimiques et cristallographie», Cours Chimie, Belin Sup (2003).
- [5]. Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahiète ; « Chimie tout-en-un » ; MPSI/PTSI, Dunod, Paris (2013).
- [6]. Chermette H. et Lissilour R. ; « Une vieille notion toujours d'actualité : l'électronégativité, et sa relation avec le concept de dureté et mollesse des acides et des bases » ; L'Actualité Chimique, Avril, pages 59-69 (1985)
- [7]. Belbachir Ahmed Hafid, Polycopié « Interaction Rayonnement-Matière (Cours et Exercices) pour Master de ‘Sciences Radiologiques et Imagerie ». USTO-MB Département de Génie Physique (2010).
- [8]. R. Sutton, B. Rockett, P. Swindells; « Chimie pour les étudiants en médecine...et pour tous ceux qui ne seront pas chimistes » ; Chemistry for the life sciences, 2ème Edition De Boeck (2009).
- [9]. Richard Mauduit, Éric Wenner ; « Chimie générale en 30 fichiers » ; BTS, Dunod, Paris, (2008).
- [10]. Eddy Flamand, Jean-Luc Allard ; « Chimie Générale » ; 3eme Edition, Groupe Modulo (2009).
- [11]. Mohammed CHIGR EST Fkih Ben Saleh, « INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE », polycopié METHODES D’ANALYSE univ- SULTAN MOULAY SLIMANE –Aghadir Maroc (2020)
- [12]. BELAID Sabrina eps BENMERAD, « Méthodes Spectroscopiques d’Analyse Physico-chimiques », Polycopié de Cours, univ-Béjia Algerie (2012).
- [13]. C.J. Ducauze, D.N. Rutledge, H. This, « La résonance magnétique nucléaire (RMN) Principe et applications », RMN_CH.1.CORRIGE_CONCEPTS Total (2009).